

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002140

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-038874  
Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 6 日  
Date of Application:

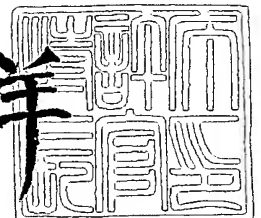
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 8 8 7 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 8 8 7 4 ]

出      願      人            イハラケミカル工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



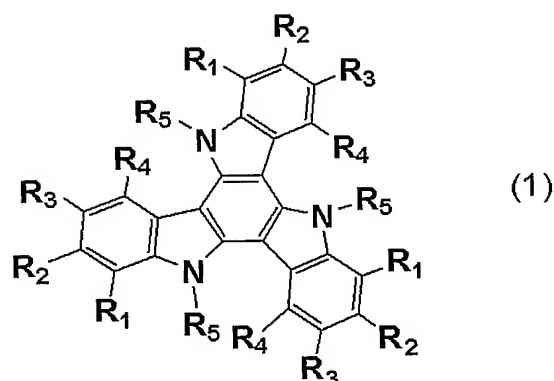
【書類名】 特許願  
【整理番号】 IC0405  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C07D487/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県庵原郡富士川町中之郷 2 2 5 6 番地 イハラケミカル工業株式会社 研究所内  
    【氏名】 日吉 英孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県庵原郡富士川町中之郷 2 2 5 6 番地 イハラケミカル工業株式会社 研究所内  
    【氏名】 熊谷 寛宜  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県庵原郡富士川町中之郷 2 2 5 6 番地 イハラケミカル工業株式会社 研究所内  
    【氏名】 大井 英男  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000102049  
    【住所又は居所】 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号  
    【氏名又は名称】 イハラケミカル工業株式会社  
    【代表者】 望月 信彦  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066006  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 図面 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】

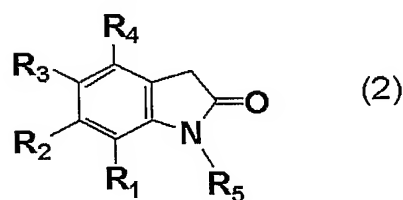


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、C1-C6 アルキル基、C1-C6 ハロアルキル基、置換C1-C6 アルキル基、C2-C6 アルケニル基、置換C2-C6 アルケニル基、C2-C6 アルキニル基、置換C2-C6 アルキニル基、ヒドロキシル基、C1-C6 アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、アシルアミノ基、メルカプト基、C1-C6 アルキルスルフェニル基、C1-C6 ハロアルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、置換アリールスルフェニル基、C1-C6 アルキルスルフィニル基、C1-C6 ハロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、置換アリールスルフィニル基、C1-C6 アルキルスルホニル基、C1-C6 ハロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホン酸基 (ヒドロキシスルホニル基)、アリール基、置換アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-モノ置換カルバモイル基、N、N-ジ置換カルバモイル基、ヒドラゾノメチル基 (-CH=N-NH<sub>2</sub> 基)、N-モノ置換ヒドラゾノメチル基、N、N-ジ置換ヒドラゾノメチル基、オキシムメチル基 (ヒドロキシイミノメチル基)、アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基を示し、R<sub>5</sub> は、C2-C12 アルキル基、置換C2-C12 アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を表す。ただし R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は全て同時に水素になることは無い。) で表される置換 Sym-トリインドール誘導体。

【請求項 2】

一般式 (2)

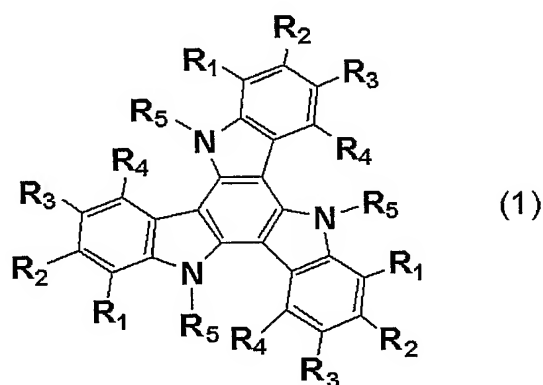
【化 2】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、C1-C6 アルキル基、C1-C6 ハロアルキル基、置換C1-C6 アルキル基、C2-C6 アルケニル基、置換C2-C6 アルケニル基、C2-C6 アルキニル基、置換C2-C6 アルキニル基、ヒドロキシル基、C1-C6 アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、アシルアミノ基、メルカプト基、C1-C6 アルキルスルフェニル基、C1-C6 ハロアルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、置換アリールスルフェニル基、C1-C6 アルキルスルフィニル基、C1-C6 ハロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、置換アリールスルフィニル基、C1-C6 アルキル

スルホニル基、C1-C6ハロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホン酸基（ヒドロキシスルホニル基）、アリール基、置換アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-モノ置換カルバモイル基、N, N-ジ置換カルバモイル基、ヒドラゾノメチル基（ $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$  基）、N-モノ置換ヒドラゾノメチル基、N, N-ジ置換ヒドラゾノメチル基、オキシムメチル基（ヒドロキシイミノメチル基）、アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基を示し、 $\text{R}_5$  は、C2-C12アルキル基、置換C2-C12アルキル基、C2-C12ハロアルキル基を表す。ただし $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は全て同時に水素になることは無い。）  
で表される置換オキシインドールをオキシハロゲン化リンと反応させる事の特徴とする、  
一般式（1）

【化3】

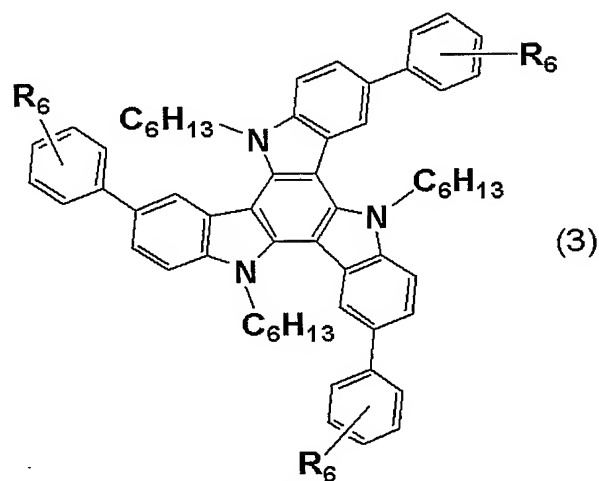


（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は前記と同じ意味を示す。）  
で表される置換Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【請求項3】

一般式（3）

【化4】

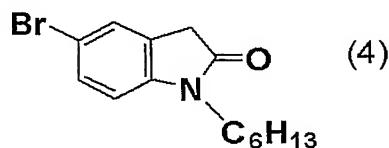


（式中、 $\text{R}_6$  は水素、ホルミル基、シアノ基、エステル基、又はジシアノビニル基を示し、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$  はn-ヘキシル基を示す。）  
で表されるSym-トリインドール誘導体。

【請求項4】

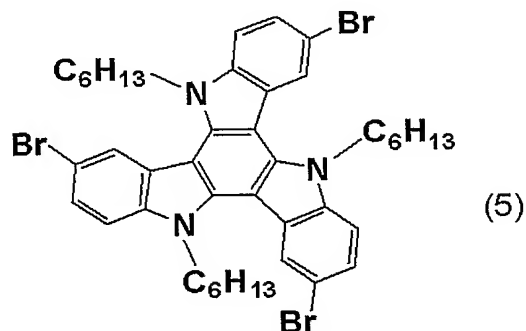
式（4）

【化5】



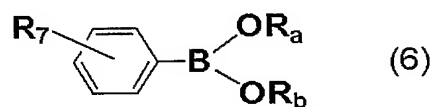
(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)  
 で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモオキシインドールをオキシハロゲン化リン  
 と反応させ、式(5)

【化6】



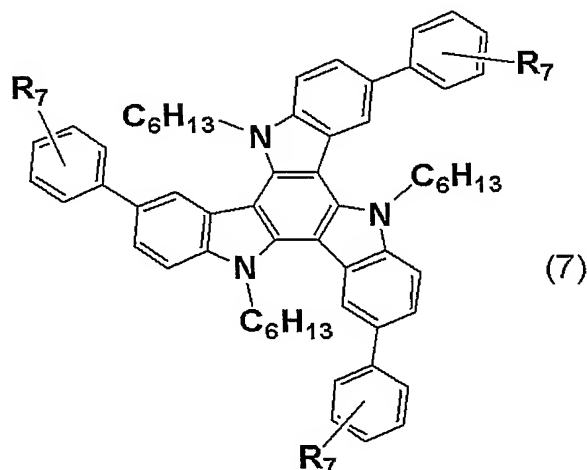
(式中、 $-C_6H_{13}$  は前記と同じ意味を示す。)  
 で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体を得て、更に一般式  
 (6)

【化7】



(式中、 $R_7$  は水素、ホルミル基、シアノ基、エステル基を表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は各々独立  
 に水素原子、 $C_1-C_6$  アルキル基又は置換基を有しても良いフェニルを表し、 $R_a$ 、 $R_b$   
 は結合して環を形成しても良い。)  
 で表されるホウ酸化合物と反応させる事の特徴とする、一般式(7)

【化8】

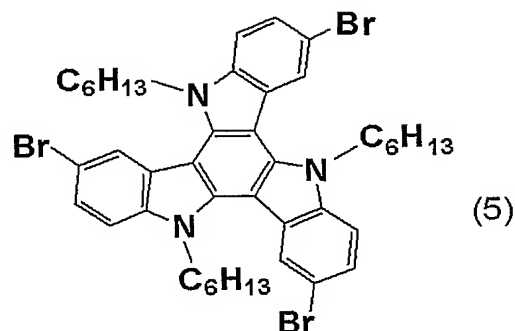


(式中、 $R_7$  は前記と同じ意味を示し、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)  
 で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【請求項5】

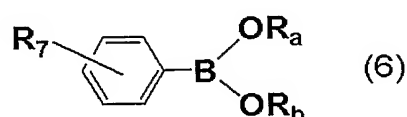
式(5)

【化 9】



(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)  
で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体を、一般式 (6)

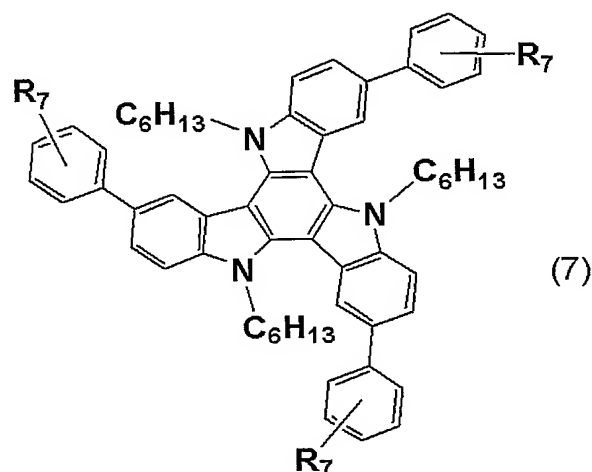
【化 10】



(式中、 $R_7$  は水素、ホルミル基、シアノ基、エステル基を表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は各々独立に水素原子、 $C_1-C_6$  アルキル基又は置換基を有しても良いフェニルを表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は結合して環を形成しても良い。)

で表されるホウ酸化合物と反応させる事の特徴とする、一般式 (7)

【化 11】

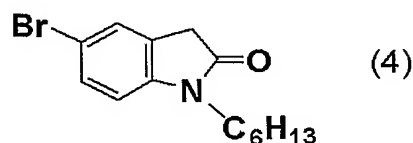


(式中、 $R_7$  は、 $-C_6H_{13}$  は前記と同じ意味を示す。)  
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【請求項 6】

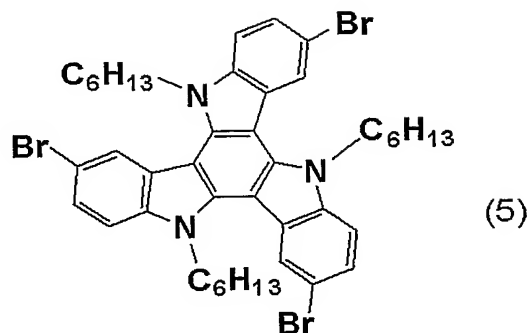
式 (4)

【化 12】



で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモオキシインドールをオキシハロゲン化リンと反応させる事の特徴とする、式 (5)

【化13】

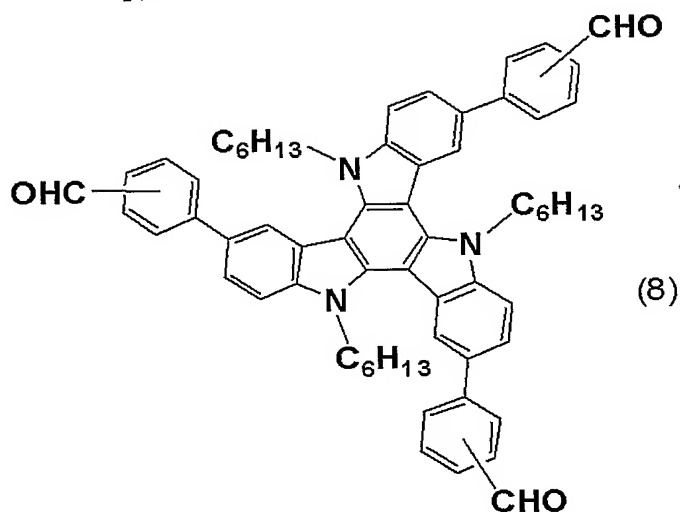


(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)  
 で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体の製造方法。

## 【請求項7】

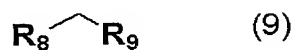
一般式(8)

【化14】



(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)  
 で表されるトリインドール誘導体と一般式(9)

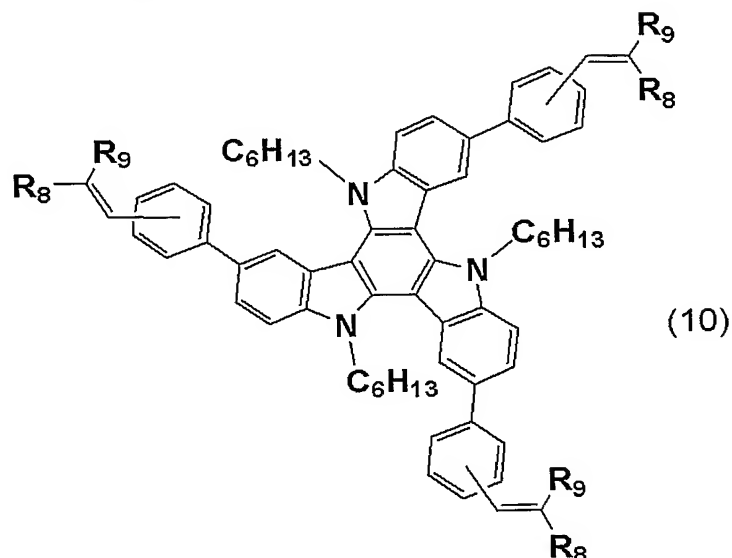
【化15】



(式中、 $R_8$  は水素又はシアノ基を表し、 $R_9$  はシアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基を表す。)  
 で表される、メチレン化合物と反応させることを特徴とする一般式(10)



## 【化 16】

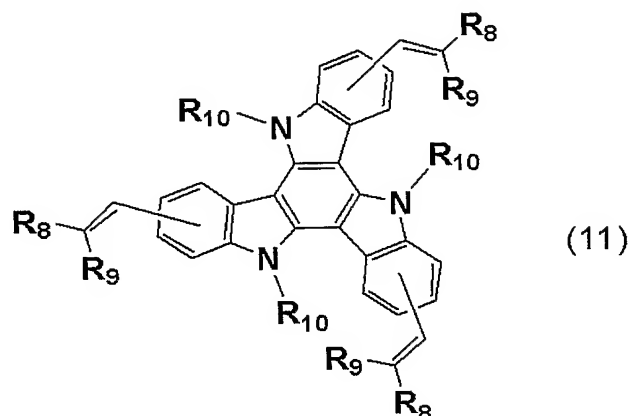


(式中、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $-C_6H_{13}$  は前記と同じ意味を表す)  
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

## 【請求項 8】

一般式 (11)

## 【化 17】

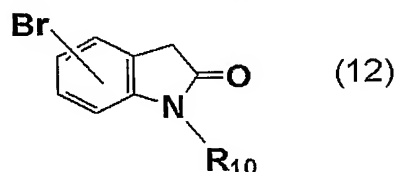


(式中、 $R_8$  は水素又はシアノ基を表し、 $R_9$  はシアノ基、カルボン酸基、エステル基、アリール基、又は置換アリール基を表し、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、又は C2-C12 ハロアルキル基を表す。)  
で表される Sym-トリインドールビニル誘導体。

## 【請求項 9】

一般式 (12)

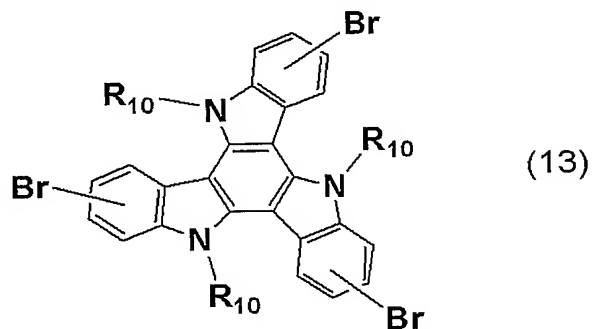
## 【化 18】



(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、又は C2-C12 ハロアルキル基を表す。)

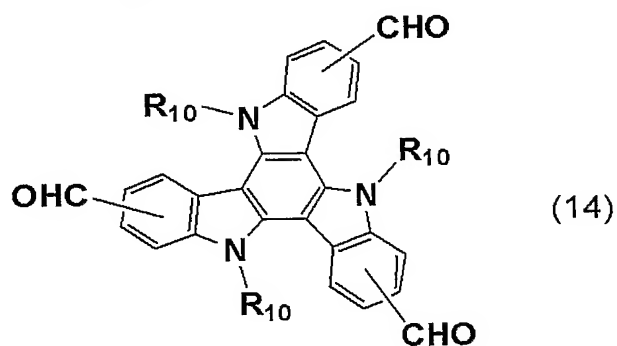
で表される オキシインドール化合物を オキシハロゲン化リンと反応させ、一般式 (13)

【化 19】



(式中、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)  
 で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を得て、それをブチルリチウムの存在下、ホルミル化剤でホルミル化を行い、一般式 (14)

【化 20】



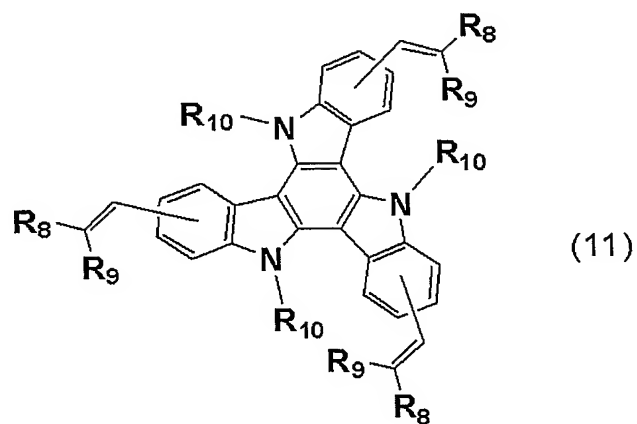
(式中、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)  
 で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体を得て、それを一般式 (9)

【化 21】



(式中、 $R_8$ 、 $R_9$  は前記と同じ意味を表す。)  
 で表される、メチレン化合物と反応させることを特徴とする一般式 (11)

【化 22】

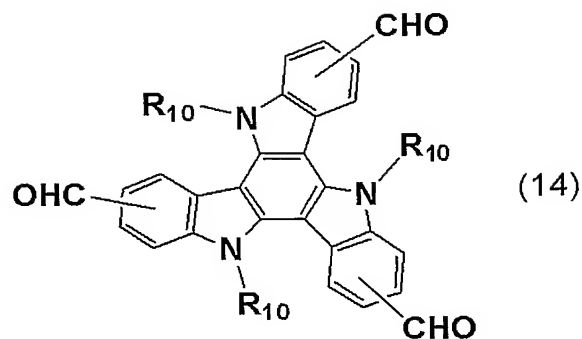


(式中、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)  
 で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【請求項 10】

一般式 (14)

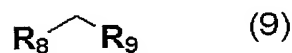
【化 2 3】



(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を表す。)

で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体を、一般式 (9)

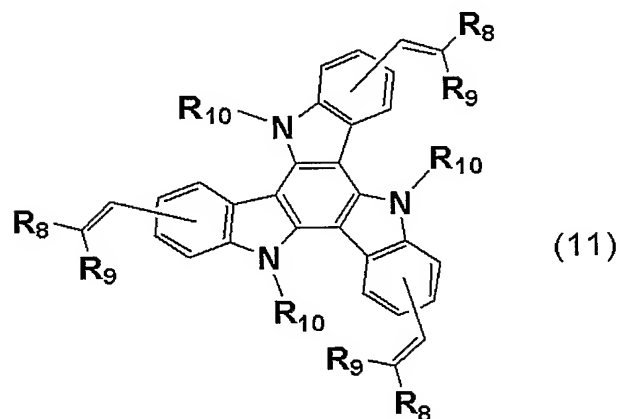
【化 2 4】



(式中、 $R_8$  は水素又はシアノ基を表し、 $R_9$  はシアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

で表される、メチレン化合物と反応させることを特徴とする一般式 (11)

【化 2 5】

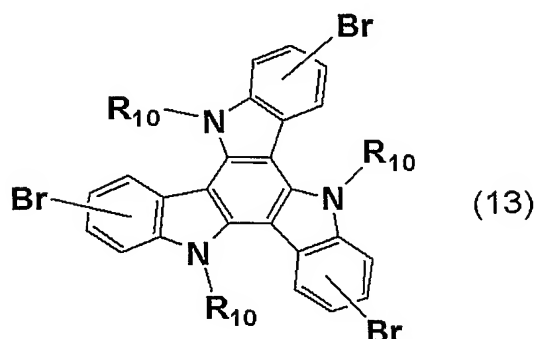


(式中、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)  
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【請求項 11】

一般式 (13)

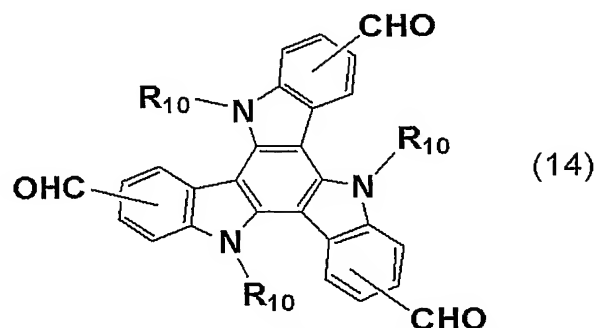
【化 2 6】



(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、C2-C12 置換アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を表す。)

で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を得て、それをブチルリチウムの存在下、ホルミル化剤でホルミル化を行うことを特徴とする、一般式 (14)

【化 27】



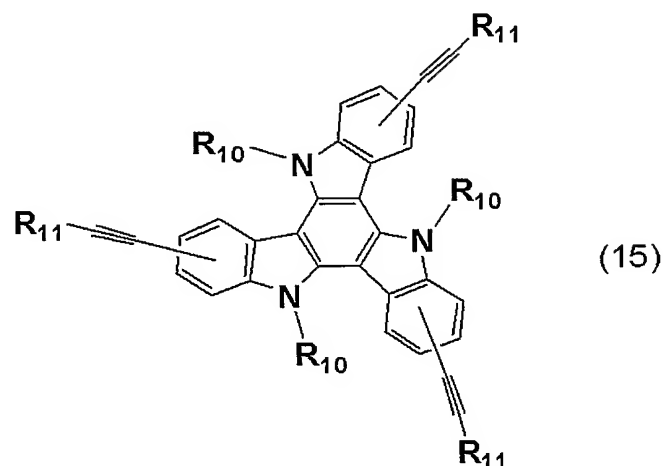
(式中、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)

で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体の製造方法。

【請求項 12】

一般式 (15)

【化 28】



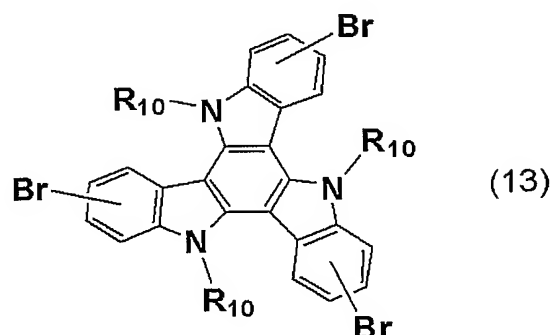
(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、C2-C12 置換アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を示し、 $R_{11}$  はアリール基又は置換アリール基を表す。)

で表される Sym-トリインドール誘導体。

【請求項 13】

一般式 (13)

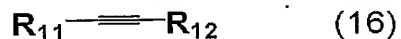
【化 29】



(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を示す。)

で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を、一般式 (16)

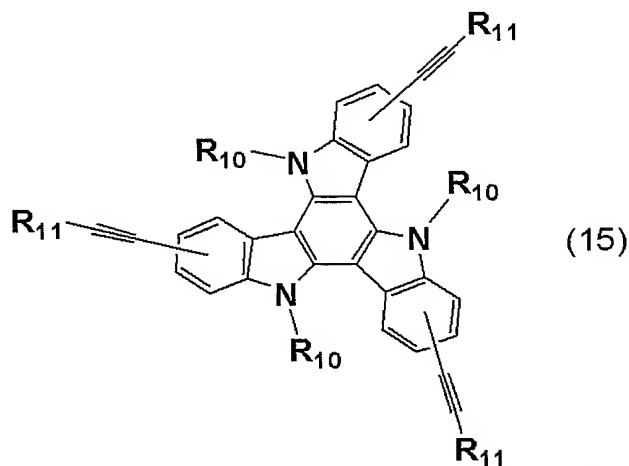
【化 3 0】



(式中、 $R_{11}$  はアリール基又は置換アリール基を表し、 $R_{12}$  は水素又はトリメチルシリル基を表す。)

で表される、アセチレン誘導体と反応させることを特徴とする一般式 (15)

【化 3 1】

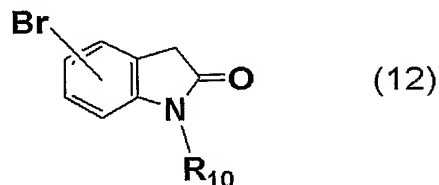


(式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  は前記と同じ意味を表す。)  
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【請求項 14】

一般式 (12)

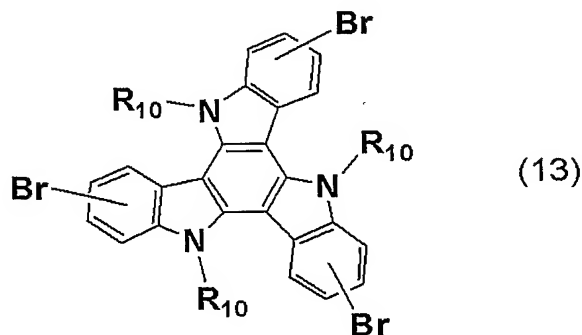
【化 3 2】



(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、又は C2-C12 ハロアルキル基を表す。)

で表されるオキシインドール化合物をオキシハロゲン化リンと反応させることを特徴とする、一般式 (16)

【化 3 3】



(式中、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)  
で表される Sym-プロモトリインドール誘導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】置換 Sym-トリインドール

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な置換 Sym-トリインドール誘導体及びその製造方法を提供するものである。本発明の置換 Sym-トリインドール誘導体は各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、化学センサー、表示素子、有機 EL 材料、太陽電池、フォトダイオード、フォトトランジスタ、非線形材料、フォトリフラクティブ材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食等に幅広く適応可能である。

【背景技術】

【0002】

Sym-トリインドール誘導体は 2 置換誘導体は報告されているが、その合成法では 3 置換以上の Sym-トリインドール誘導体の合成は困難であった。（特許文献 1 参照）

【0003】

【特許文献 1】特開 2000-105139 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、化学センサー、表示素子、有機 EL 材料、太陽電池、フォトダイオード、フォトトランジスタ、非線形材料、フォトリフラクティブ材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食等に幅広く適応可能な新規な置換 Sym-トリインドール誘導体を提供することを課題としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記のような状況に鑑み、本発明者が置換 Sym-トリインドール誘導体を製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、意外にも、置換オキシインドール類とオキシ塩化リン等のオキシハロゲン化リンを反応させることにより、3 置換以上の Sym-トリインドール誘導体を選択的に合成できることを見出し、上記課題を解決できることが判り、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【0006】

本発明方法により、各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、化学センサー、表示素子、有機 EL 材料、太陽電池、フォトダイオード、フォトトランジスタ、非線形材料、フォトリフラクティブ材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食等に幅広く適応可能な置換 Sym-トリインドール誘導体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明は下記、〔1〕乃至〔14〕項に記載の発明を提供するものである。

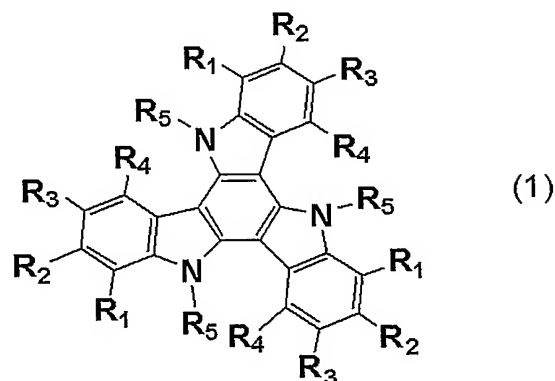
【0008】

〔1〕

一般式（1）

【0009】

【化1】



【0010】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $C1-C6$ アルキル基、 $C1-C6$ ハロアルキル基、置換 $C1-C6$ アルキル基、 $C2-C6$ アルケニル基、置換 $C2-C6$ アルケニル基、 $C2-C6$ アルキニル基、置換 $C2-C6$ アルキニル基、ヒドロキシ基、 $C1-C6$ アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、アシルアミノ基、メルカプト基、 $C1-C6$ アルキルスルフェニル基、 $C1-C6$ ハロアルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、置換アリールスルフェニル基、 $C1-C6$ アルキルスルフィニル基、 $C1-C6$ ハロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、置換アリールスルフィニル基、 $C1-C6$ アルキルスルホニル基、 $C1-C6$ ハロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホン酸基(ヒドロキシスルホニル基)、アリール基、置換アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、 $N$ -モノ置換カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジ置換カルバモイル基、ヒドラゾノメチル基( $-CH=N-NH_2$ 基)、 $N$ -モノ置換ヒドラゾノメチル基、 $N$ 、 $N$ -ジ置換ヒドラゾノメチル基、オキシメチル基(ヒドロキシイミノメチル基)、アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基を示し、 $R_5$  は、 $C2-C12$ アルキル基、置換 $C2-C12$ アルキル基、 $C2-C12$ ハロアルキル基を表す。ただし $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は全て同時に水素になることは無い。)

【0011】

で表される置換Sym-トリインドール誘導体。

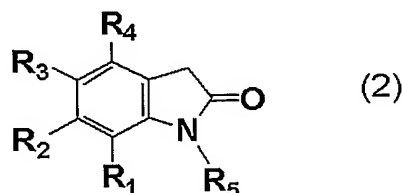
【0012】

〔2〕

一般式(2)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $C1-C6$ アルキル基、 $C1-C6$ ハロアルキル基、置換 $C1-C6$ アルキル基、 $C2-C6$ アルケニル基、置換 $C2-C6$ アルケニル基、 $C2-C6$ アルキニル基、置換 $C2-C6$ アルキニル基、ヒドロキシ基、 $C1-C6$ アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、アシルアミノ基、メルカプト基、 $C1-C6$ アルキルスルフェニル基、 $C1-C6$ ハロアルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、置換アリールスルフェニル基、

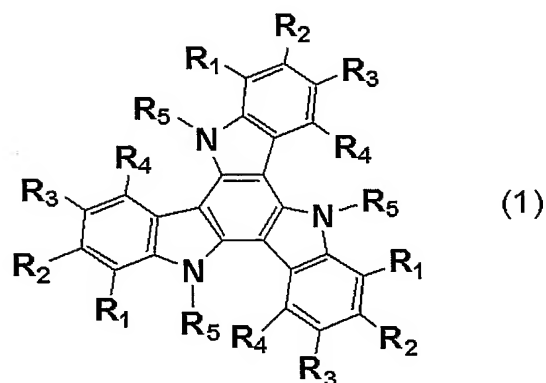
リールフェニル基、C1-C6アルキルスルフィニル基、C1-C6ハロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、置換アリールスルフィニル基、C1-C6アルキルスルホニル基、C1-C6ハロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホン酸基（ヒドロキシスルホニル基）、アリール基、置換アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-モノ置換カルバモイル基、N,N-ジ置換カルバモイル基、ヒドラゾノメチル基（ $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$  基）、N-モノ置換ヒドラゾノメチル基、N,N-ジ置換ヒドラゾノメチル基、オキシメチル基（ヒドロキシイミノメチル基）、アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基を示し、 $\text{R}_5$  は、C2-C12アルキル基、置換C2-C12アルキル基、C2-C12ハロアルキル基を表す。ただし  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は全て同時に水素になることは無い。）

## 【0015】

で表される置換オキシインドールをオキシハロゲン化リンと反応させる事の特徴とする、一般式(1)

## 【0016】

## 【化3】



## 【0017】

(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は前記と同じ意味を示す。)

## 【0018】

で表される置換Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

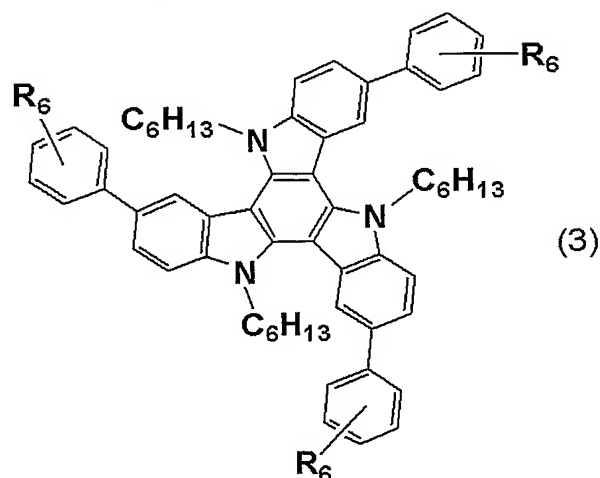
## 【0019】

## 〔3〕

一般式(3)

## 【0020】

## 【化4】



## 【0021】



(式中、 $R_6$  は水素、ホルミル基、シアノ基、エステル基、又はジシアノビニル基を示し、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)

【0022】

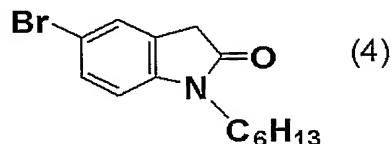
で表される Sym-トリインドール誘導体。

【0023】

[4] 式 (4)

【0024】

【化5】



【0025】

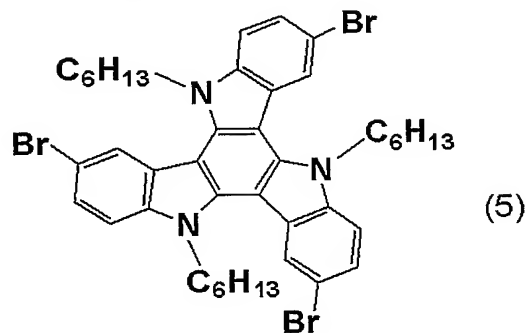
(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)

【0026】

で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモオキシインドールをオキシハロゲン化リンと反応させ、式 (5)

【0027】

【化6】



【0028】

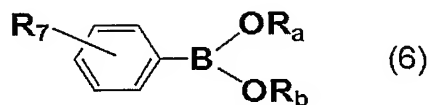
(式中、 $-C_6H_{13}$  は前記と同じ意味を示す。)

【0029】

で表される  $N$ -( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体を得て、更に一般式 (6)

【0030】

【化7】



【0031】

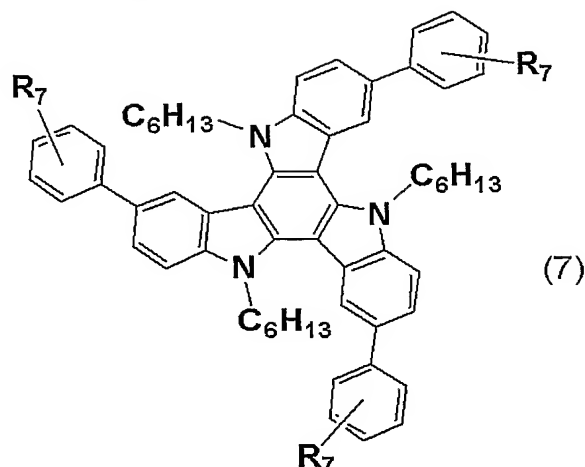
(式中、 $R_7$  は水素、ホルミル基、シアノ基、エステル基を表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は各々独立に水素原子、 $C1-C6$ アルキル基又は置換基を有しても良いフェニルを表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は結合して環を形成しても良い。)

【0032】

で表されるホウ酸化合物と反応させる事の特徴とする、一般式 (7)

【0033】

## 【化 8】



## 【0034】

(式中、 $R_7$  は前記と同じ意味を示し、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)

## 【0035】

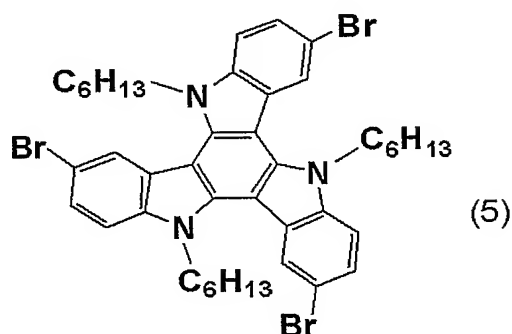
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

## 【0036】

[5] 式 (5)

## 【0037】

## 【化 9】



## 【0038】

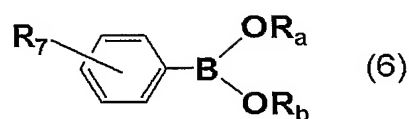
(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)

## 【0039】

で表される N-( $n$ -ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体を、一般式 (6)

## 【0040】

## 【化 10】



## 【0041】

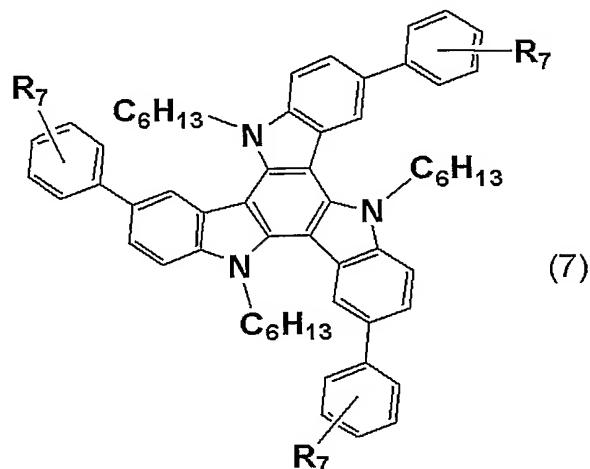
(式中、 $R_7$  は水素、ホルミル基、シアノ基、エステル基を表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は各々独立に水素原子、 $C_1-C_6$  アルキル基又は置換基を有しても良いフェニルを表し、 $R_a$ 、 $R_b$  は結合して環を形成しても良い。)

## 【0042】

で表されるホウ酸化合物と反応させる事の特徴とする、一般式 (7)

## 【0043】

【化11】



【0044】

(式中、 $R_7$  は、 $-C_6H_{13}$  は前記と同じ意味を示す。)

【0045】

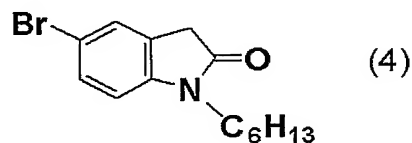
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【0046】

〔6〕式(4)

【0047】

【化12】

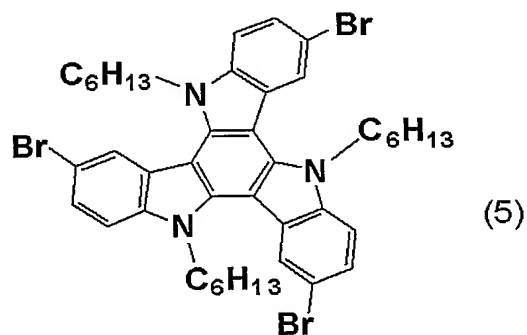


【0048】

で表される N-(n-ヘキシル)-5-ブロモオキシインドールをオキシハロゲン化リンと反応させる事の特徴とする、式(5)

【0049】

【化13】



【0050】

(式中、 $-C_6H_{13}$  は n-ヘキシル基を示す。)

【0051】

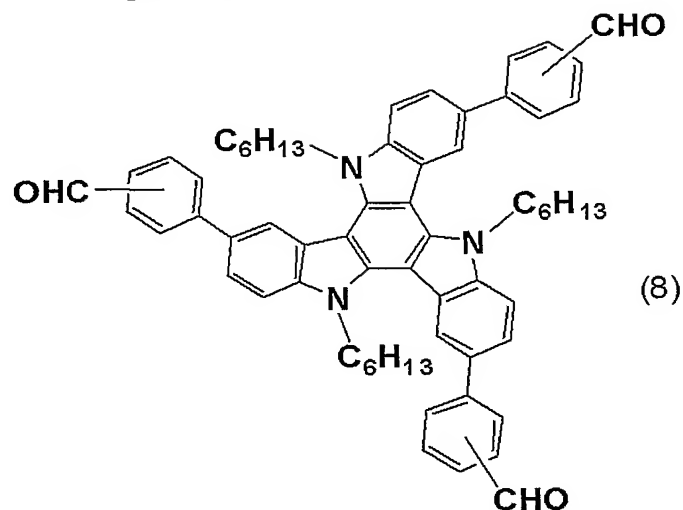
で表される N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体の製造方法。

【0052】

〔7〕一般式(8)

【0053】

【化14】

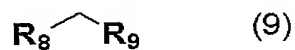


【0054】

(式中、 $-C_6H_{13}$  は  $n$ -ヘキシル基を示す。)  
で表されるトリインドール誘導体と一般式 (9)

【0055】

【化15】



【0056】

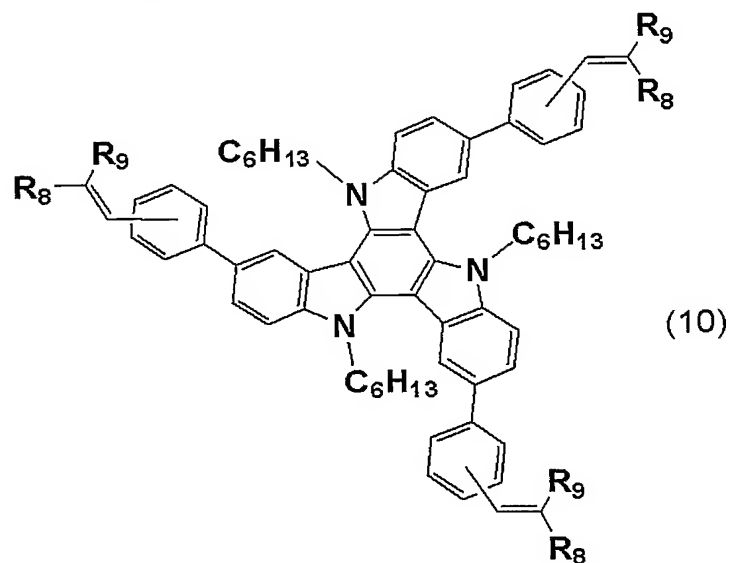
(式中、 $R_8$  は水素又はシアノ基を表し、 $R_9$  はシアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

【0057】

で表される、メチレン化合物と反応させることを特徴とする一般式 (10)

【0058】

【化16】



(式中、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $-C_6H_{13}$  は前記と同じ意味を表す)

【0059】

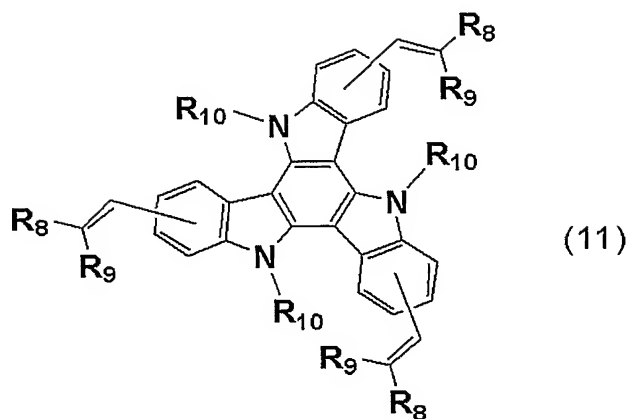
で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

【0060】

[8] 一般式 (11)

【0061】

【化17】



【0062】

(式中、R<sub>8</sub> は水素又はシアノ基を表し、R<sub>9</sub> はシアノ基、カルボン酸基、エステル基、アリール基、又は置換アリール基を表し、R<sub>10</sub> はC<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>アルキル基、置換C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>アルキル基、又はC<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>ハロアルキル基を表す。)

【0063】

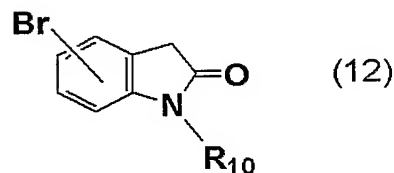
で表される Sym-トリインドールビニル誘導体。

【0064】

[9] 一般式 (12)

【0065】

【化18】



【0066】

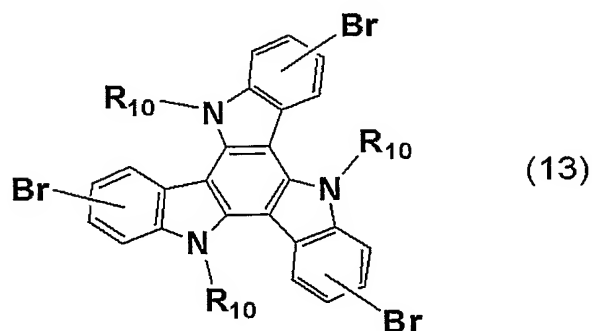
(式中、R<sub>10</sub> はC<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>アルキル基、置換C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>アルキル基、又はC<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>ハロアルキル基を表す。)

【0067】

で表されるオキシインドール化合物をオキシハロゲン化リンと反応させ、一般式 (13)

【0068】

【化19】



【0069】

(式中、R<sub>10</sub> は前記と同じ意味を表す。)

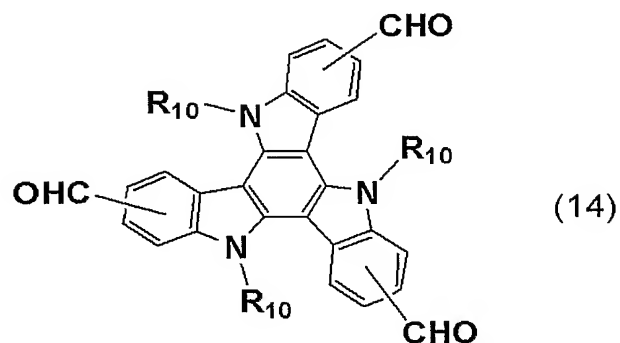
【0070】

で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を得て、それをブチルリチウムの存在下

、ホルミル化剤でホルミル化を行い、一般式 (14)

【0071】

【化20】



【0072】

(式中、R<sub>10</sub> は前記と同じ意味を表す。)

【0073】

で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体を得て、それを一般式 (9)

【0074】

【化21】



【0075】

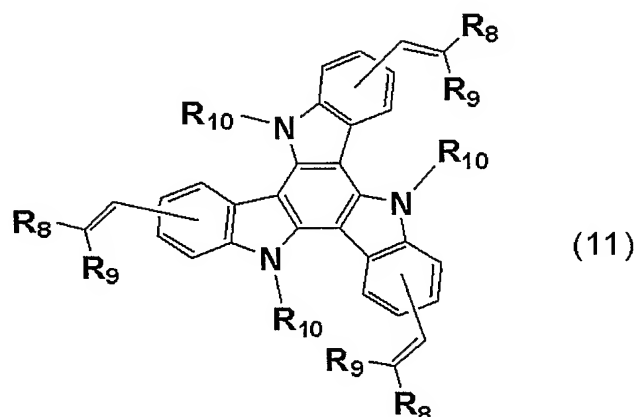
(式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> は前記と同じ意味を表す。)

【0076】

で表される、メチレン化合物と反応させることを特徴とする一般式 (11)

【0077】

【化22】



【0078】

(式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> は前記と同じ意味を表す。)

【0079】

で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

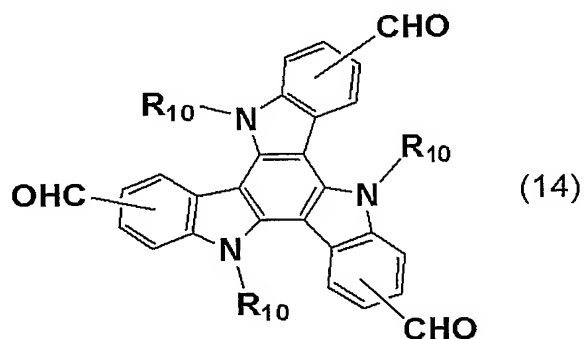
【0080】

[10]

一般式 (14)

【0081】

【化 2 3】



【0082】

(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を表す。)

【0083】

で表される Sym-ホルミトリインドール誘導体を、一般式 (9)

【0084】

【化 2 4】



【0085】

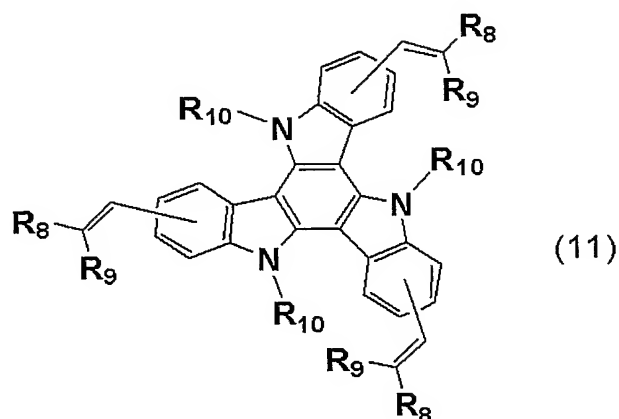
(式中、 $R_8$  は水素又はシアノ基を表し、 $R_9$  はシアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

【0086】

で表される、メチレン化合物と反応させることを特徴とする一般式 (11)

【0087】

【化 2 5】



【0088】

(式中、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)

【0089】

で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

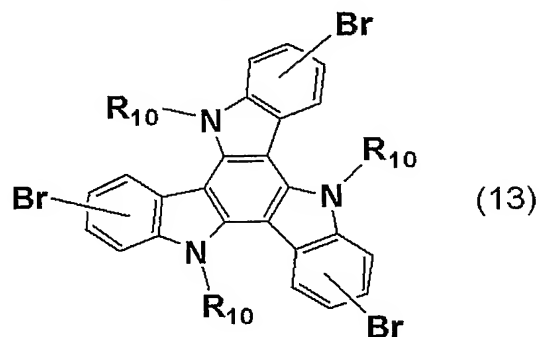
【0090】

〔11〕

一般式 (13)

【0091】

【化 26】



【0092】

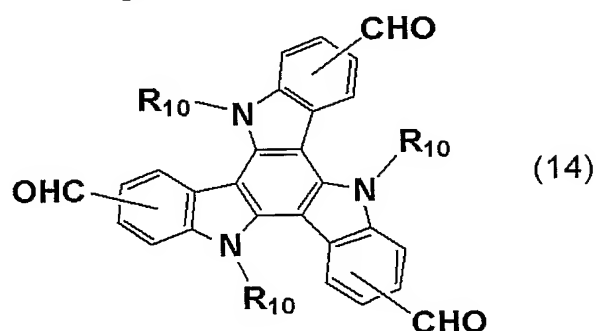
(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、C2-C12 置換アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を表す。)

【0093】

で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を得て、それをブチルリチウムの存在下、ホルミル化剤でホルミル化を行うことを特徴とする、一般式 (14)

【0094】

【化 27】



【0095】

(式中、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)

【0096】

で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体の製造方法。

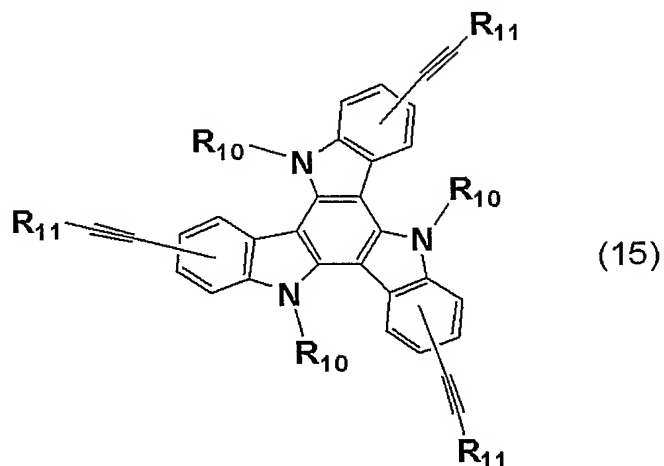
【0097】

〔12〕

一般式 (15)

【0098】

【化 28】





【0099】

(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、C2-C12 置換アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を示し、 $R_{11}$  はアリール基又は置換アリール基を表す。)

【0100】

で表される Sym-トリインドール誘導体。

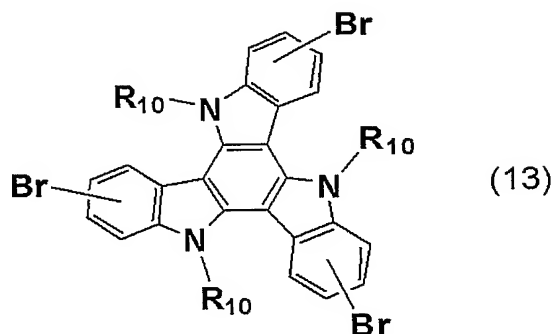
【0101】

〔13〕

一般式 (13)

【0102】

【化29】



【0103】

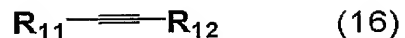
(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を示す。)

【0104】

で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を、一般式 (16)

【0105】

【化30】



【0106】

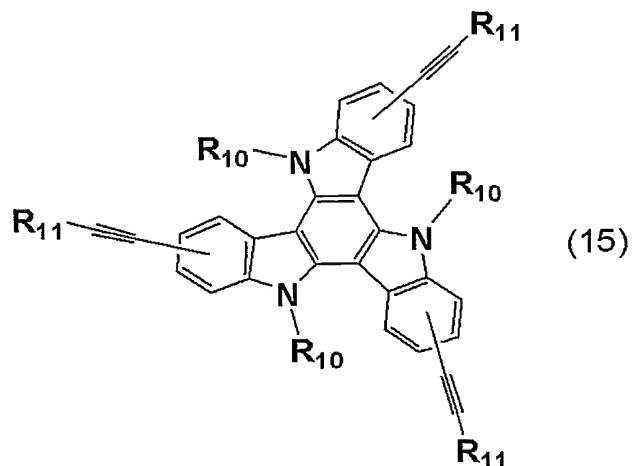
(式中、 $R_{11}$  はアリール基又は置換アリール基を表し、 $R_{12}$  は水素又はトリメチルシリル基を表す。)

【0107】

で表される、アセチレン誘導体と反応させることを特徴とする一般式 (15)

【0108】

【化31】



【0109】

(式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  は前記と同じ意味を表す。)

【0110】

で表される Sym-トリインドール誘導体の製造方法。

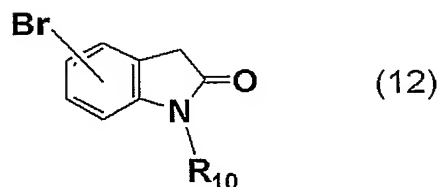
【0111】

[14]

一般式 (12)

【0112】

【化32】



【0113】

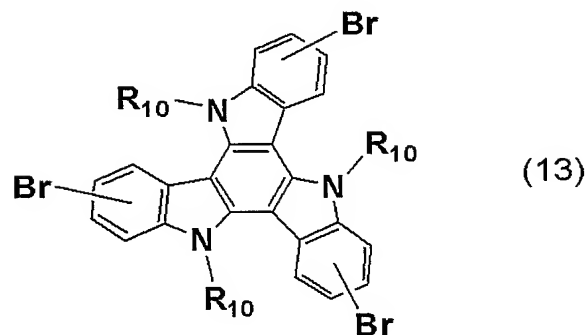
(式中、 $R_{10}$  は C2-C12 アルキル基、置換 C2-C12 アルキル基、C2-C12 ハロアルキル基を示す。)

【0114】

で表される オキシインドール化合物を オキシハロゲン化リンと反応させることを特徴とする、一般式 (16)

【0115】

【化33】



【0116】

(式中、 $R_{10}$  は前記と同じ意味を表す。)

【0117】

で表される Sym-プロモトリインドール誘導体の製造方法。

【0118】

本明細書において用いる用語について説明する。

【0119】

「C1-C6」等の表現は、これに続く基の炭素数が、この場合では 1 乃至 6 であることを示す。

【0120】

「ハロゲン」とは、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素を示す。

【0121】

「C1-C6 アルキル基」とは、炭素数炭素数 1 乃至 6 の直鎖又は分岐 C1~C6 アルキル基を示し、具体的には例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基等を例示できる。

【0122】

「C2-C12 アルキル基」とは、炭素数炭素数 2 乃至 12 の直鎖又は分岐 C2-C1

2 アルキル基を示し、具体的には例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等を例示できる。

#### 【0123】

「アリール基」とは、異項原子を含んでも良い、5員環又は6員環の単環又は5員環及び／又は6員環が任意に縮合した縮合環である芳香族基を示し、例えばフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラニル基、2-アントラニル基、9-アントラニル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、9-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基等の単環或いは縮合環の芳香族炭化水素基；又は、2-ピリジル基、3-ピリジル基、ピロール基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、キノリニル基、インドリル基、イソインドリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基等の、異項原子として1以上の窒素、酸素、硫黄を有する単環或いは縮合環の芳香族複素環基を例示できる。

#### 【0124】

「置換アリール基」とは、前記意味を有するハロゲン、シアノ基、ホルミル基の1-7個で置換された前記意味を有するアリール基を示し、例えば2-クロロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ホルミルフェニル基等を例示できる。

#### 【0125】

「C1-C6アルコキシ基」とは、「(前記意味を有するC1-C6アルキル)-O-基」を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等を例示できる。

#### 【0126】

「アリールオキシ基」とは、「(前記意味を有するアリール)-O-基」を示し、例えばフェノキシ基等を例示できる。

#### 【0127】

「C1-C6ハロアルキル基」とは、同一又相異なった前記意味を有すハロゲンの1乃至13個で置換された直鎖又は分岐C1-C6アルキル基を示し、例えばクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等を例示できる。

#### 【0128】

「C2-C12ハロアルキル基」とは、同一又相異なった前記意味を有すハロゲンの1乃至13個で置換された直鎖又は分岐C2-C12アルキル基を示し、例えばクロロエチル基、1, 1-ジクロロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基等を例示できる。

#### 【0129】

「置換C1-C6アルキル基」とは、同一又相異なったヒドロキシ基、前記意味を有するC1-C6アルコキシ基、前記意味を有するアリール基の1乃至13個で置換された直鎖又は分岐C1-C6アルキル基を示し、例えば、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、フェニルエチル基を例示できる。

#### 【0130】

「置換C2-C12アルキル基」とは、同一又相異なった前記意味を有するヒドロキシ基、前記意味を有するC1-C6アルコキシ基、前記意味を有するアリール基の1乃至13個で置換された直鎖又は分岐C2-C12アルキル基を示し、例えば、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、フェニルエチル基を例示できる。

#### 【0131】

「C2-C6アルケニル基」とは、直鎖又は分岐C2-C6アルケニル基を示し、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基等を例示できる。

## 【0132】

「カルボン酸基」とは、カルボキシル基又は塩を形成しているカルボキシル基を示し、例えばカルボン酸 ( $-\text{COOH}$ )、カルボン酸ナトリウム ( $-\text{COONa}$ )、カルボン酸カリウム ( $-\text{COOK}$ )、カルボン酸リチウム ( $-\text{COOLi}$ )、カルボン酸ピリジニウム ( $-\text{COOH} \cdot \text{Pyridine}$ ) 等の基を例示できる。

## 【0133】

「置換C2-C6アルケニル基」とは、同一又相異なった前記意味を有するシアノ基、前記意味を有するカルボン酸基、前記意味を有するアルコキシカルボニル基、前記意味を有するアリール基、前記意味を有する置換アリール基の1乃至11個で置換された、直鎖又は分岐C2-C6アルケニル基を示し、例えば2, 2-ジシアノビニル基、(2-シアノ-2-エトキシカルボニル)ビニル基、(2-シアノ-2-カルボキシ)ビニル基、(2-シアノ-2-フェニル)ビニル基、(2-シアノ-2-(4-ニトロフェニル))ビニル基、(2-シアノ-2-(4-ピリジル))ビニル基等を例示できる。

## 【0134】

「C2-C6アルキニル基」とは、直鎖又は分岐C2-C6アルキニル基を示し、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基等を例示できる。

## 【0135】

「置換C2-C6アルキニル基」とは、前記意味を有するアリール基の1乃至9個で置換された直鎖又は分岐C2-C6アルキニル基を示し、例えばフェニルエチニル基、(4-ピリジル)エチニル等を例示できる。

## 【0136】

「アシル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6アルキル)-CO-基」、「(前記意味を有するC1-C6ハロアルキル)-CO-基」、「(前記意味を有するアリール)-CO-基」、または「(前記意味を有する置換アリール)-CO-基」を示し、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等を例示できる。

## 【0137】

「モノ置換アミノ基」とは、前記意味を有するC1-C6アルキル基又は前記意味を有するアリール基でモノ置換されたアミノ基を示し、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基等を例示できる。

## 【0138】

「ジ置換アミノ基」とは、同一または異なった前記意味を有するC1-C6アルキル基又は前記意味を有するアリール基でジ置換されたアミノ基を示し、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を例示できる。

## 【0139】

「アシルアミノ基」とは、前記意味を有するC1-C6アシル基でモノ置換されたアミノ基を示し、例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等を例示できる。

## 【0140】

「C1-C6アルキルスルフェニル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6アルキル)-S-基」を示し、例えばメチルスルフェニル基(メチルチオ基)、エチルスルフェニル基(エチルチオ基)を例示できる。

## 【0141】

「アリールスルフェニル基」とは、「(前記意味を有するアリール)-S-基」を示し、例えばフェニルスルフェニル基(フェニルチオ基)を例示できる。

## 【0142】

「置換アリールスルフェニル基」とは、「(前記意味を有する置換アリール)-S-基」を示し、例えば(4-クロロフェニル)スルフェニル基((4-クロロフェニル)チオ基)を例示できる。

## 【0143】

「C1-C6ハロアルキルスルフェニル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6ハ

ロアルキル) -S-基」を示し、例えばトリフルオロメチルスルフェニル基 (トリフルオロメチルチオ基) 等を例示できる。

【0144】

「アラルキルスルフェニル基」とは、「(前記意味を有するアリール) - (前記意味を有するアルキル) -S-基」または、「(前記意味を有する置換アリール) - (前記意味を有するアルキル) -S-基」を示し、例えばベンジルスルフェニル基 (ベンジルチオ基)、(4-クロロベンジル) スルフェニル基 ((4-クロロベンジル) チオ基) 等を例示できる。

【0145】

「C1-C6アルキルスルフィニル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6アルキル) -SO-基」を示し、例えば例えばメチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基等を例示できる。

【0146】

「C1-C6ハロアルキルスルフィニル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6ハロアルキル) -SO-基」を示し、例えばトリフルオロメチルスルフィニル基、クロロメチルスルフィニル基、2-クロロエチルスルフィニル基等を例示できる。

【0147】

「アリールスルフィニル基」とは、「(前記意味を有するアリール) -SO-基」を示し、例えばフェニルスルフィニル基を例示できる。

【0148】

「置換アリールスルフェニル基」とは、「(前記意味を有する置換アリール) -SO-基」を示し、例えば4-クロロフェニルスルフィニル基等を例示できる。

【0149】

「C1-C6アルキルスルホニル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6アルキル) -SO<sub>2</sub>-基」を示し、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等を例示できる。

【0150】

「C1-C6ハロアルキルスルホニル基」とは、「(前記意味を有するC1-C6ハロアルキル) -SO<sub>2</sub>-基」を示し、例えばトリフルオロメタンスルホニル基、クロロメタンスルホニル基、2-クロロエタンスルホニル基等を例示できる。

【0151】

「アリールスルホニル基」とは、「(前記意味を有するアリール) -SO<sub>2</sub>-基」を示し、例えばフェニルスルホニル基を例示できる。

【0152】

「置換アリールスルホニル基」とは、「(前記意味を有する置換アリール) -SO<sub>2</sub>-基」を示し、例えば(4-クロロフェニル) スルホニル基等を例示できる。

【0153】

「スルホン酸基」とは、-SO<sub>2</sub>-OH基を示す。

【0154】

C1-C6アルコキシカルボニル基、「(前記意味を有するC1-C6アルコキシ) -CO-基」を示し、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等を例示できる。

【0155】

「N-モノ置換カルバモイル基」とは、前記意味を有するC1-C6アルキル基又は前記意味を有するアリール基で窒素原子がモノ置換されたカルバモイル基を示し、例えばメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等を例示できる。

【0156】

「N, N-ジ置換カルバモイル基」とは、前記意味を有するC1-C6アルキル基又は前記意味を有するアリール基で窒素原子がジ置換されたカルバモイル基を示し、例えばジメチルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基等を例示できる。

## 【0157】

「ヒドラゾノメチル基」とは、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$  基を示す。

## 【0158】

「N-モノ置換ヒドラゾノメチル基」とは、前記意味を有するC1-C6アルキル基又は前記意味を有するアリール基で窒素原子がモノ置換されたヒドラゾノメチル基を示し、例えばメチルヒドラゾノメチル基、フェニルヒドラゾノメチル基等を例示できる。

## 【0159】

N, N-ジ置換ヒドラゾノメチル基とは、前記意味を有するC1-C6アルキル基又は前記意味を有するアリール基で窒素原子がジ置換されたヒドラゾノメチル基を示し、例えばジメチルヒドラゾノメチル基、ジフェニルヒドラゾノメチル基等を例示できる。

## 【0160】

「オキシムメチル基 (ヒドロキシイミノメチル基)」とは、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$  基を示す。

## 【0161】

「C1-C6アルコキシイミノメチル基」とは、前記意味を有するC1-C6アルキル基で酸素原子が置換されたオキシイミノメチル基を示し、例えばメトキシイミノメチル基、エトキシイミノメチル基等を例示できる。

## 【0162】

「アリールオキシイミノメチル基」とは、前記意味を有するアリール基で酸素原子が置換されたオキシイミノメチル基を示し、例えばフェノキシイミノメチル基等を例示できる。

## 【0163】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0164】

本発明〔1〕は一般式(1)で表されるSym-トリインドール誘導体である。一般式(1)中の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は同一または相異なってもよく、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、置換C1-C6アルキル基、C2-C6アルケニル基、置換C2-C6アルケニル基、C2-C6アルキニル基、置換C2-C6アルキニル基、ヒドロキシル基、C1-C6アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、アシルアミノ基、メルカプト基、C1-C6アルキルスルフェニル基、C1-C6ハロアルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、置換アリールフェニル基、C1-C6アルキルスルフィニル基、C1-C6ハロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、置換アリールスルフィニル基、C1-C6アルキルスルホニル基、C1-C6ハロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホン酸基(ヒドロキシスルホニル基)、アリール基、置換アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-モノ置換カルバモイル基、N, N-ジ置換カルバモイル基、ヒドラゾノメチル基( $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ 基)、N-モノ置換ヒドラゾノメチル基、N, N-ジ置換ヒドラゾノメチル基、オキシムメチル基(ヒドロキシイミノメチル基)、アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基を示し、

$R_5$ は、C2-C12アルキル基、置換C2-C12アルキル基、C2-C12ハロアルキル基を表す。ただし $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は全て同時に水素になることは無い。

## 【0165】

従って、本発明化合物として例示できる化合物として、(表1)に挙げることが出来る。なお、以下の記載において各表中に用いられる略号は、各々、以下の意味を示す。

## 【0166】

MeO:メトキシ基

COOMe:メトキシカルボニル基

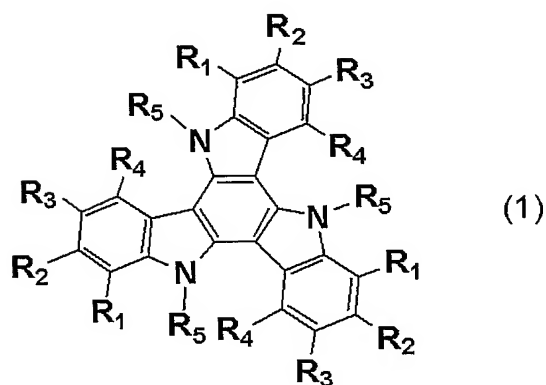
COOEt:エトキシカルボニル

Ph:フェニル基

NHBn: ベンジルアミノ基  
 SPh: フェニルスルフェニル基 (フェニルチオ基)  
 SOPh: フェニルスルフィニル基  
 SO<sub>2</sub>Ph: フェニルスルホニル基  
 COMe: アセチル基  
 CONHPh: フェニルカルバモイル基  
 NHCOPh: ベンゾイルアミノ基  
 vinyl: ビニル基  
 Et: エチル基  
 n-Pr: n-プロピル基  
 Bu: n-ブチル基  
 Pen: n-ペンチル基  
 n-Hex: n-ヘキシル基  
 (2-Et)Hex: 2-エチルヘキシル基  
 dicyanovinyl: 2,2-ジシアノビニル基  
 Py: ピリジル基  
 TMS-Ethynyl: トリメチルシリルエチニル基

【0167】

【化34】



【0168】

【表 1】

化合物番号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	融点 (°C)
1	Br	H	H	H	Et	205-207
2	H	Br	H	H	n-Pr	
3	H	H	Br	H	Bu	
4	H	H	H	Br	Penthyl	
5	H	H	Br	H	n-Hex	
6	H	H	Br	H	(2-Et)Hex	
7	H	H	Me	H	n-Hex	
8	H	H	CHO	H	n-Hex	
9	H	H	CHO	H	(2-Et)Hex	
10	H	H	CN	H	n-Hex	
11	H	H	COOMe	H	n-Hex	161 160 185-187 243
12	H	COOH	H	H	n-Hex	
13	H	MeO	H	H	n-Hex	
14	H	H	NH <sub>2</sub>	H	n-Hex	
15	H	H	NHBn	H	n-Hex	
16	H	H	SPh	H	n-Hex	
17	H	H	SOPh	H	n-Hex	
18	H	H	SO <sub>2</sub> Ph	H	n-Hex	
19	H	H	SO <sub>3</sub> H	H	n-Hex	
20	H	H	COMe	H	n-Hex	
21	H	H	CONH <sub>2</sub>	H	n-Hex	
22	H	H	CONHPh	H	n-Hex	
23	H	H	NHCOPh	H	n-Hex	
24	H	H	NO <sub>2</sub>	H	n-Hex	
25	H	H	CF <sub>3</sub>	H	n-Hex	
26	H	H	Br	H	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	
27	H	H	TMS-Ethynyl	H	n-Hex	
28	H	H	Vinyl	H	n-Hex	

## 【0169】

本発明〔2〕は一般式（2）で表されるオキシンドールとオキシハロゲン化リンを反応させることによる、一般式（1）で表される置換 Sym-トリインドール誘導体の製造方法である。

## 【0170】

まず本発明の原料として用いる一般式（2）で表されるオキシインドールについて説明する。

## 【0171】

一般式（2）中の R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は各々独立であり互いに同一または相異なってもよく、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、C1-C6アルキル基、C1-C6ハロアルキル基、置換C1-C6アルキル基、C2-C6アルケニル基、置換C2-C6アルケニル基、C2-C6アルキニル基、置換C2-C6アルキニル基、ヒドロキシ基、C1-C6アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、モノ置換アミノ基、ジ置換アミノ基、アシルアミノ基、メルカプト基、C1-C6アルキルスルフェニル基、C1-C6ハロアルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、置換アリールフェニル基、C1-C6アルキルスルフィニル基、C1-C6ハロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、置換アリールスルフィニル基、C1-C6アルキルスルホニル基、C1-C6ハロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、ス



ルホン酸基（ヒドロキシスルホニル基）、アリール基、置換アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N-モノ置換カルバモイル基、N, N-ジ置換カルバモイル基、ヒドラゾノメチル基（ $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$  基）、N-モノ置換ヒドラゾノメチル基、N, N-ジ置換ヒドラゾノメチル基、オキシムメチル基（ヒドロキシイミノメチル基）、アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基を示し、

$\text{R}_5$  は、 $\text{C}_2-\text{C}_{12}$  アルキル基、置換  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$  アルキル基、 $\text{C}_2-\text{C}_{12}$  ハロアルキル基を表す。ただし  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は全て同時に水素になることは無い。

#### 【0172】

従って当該反応に使用できるオキシインドールとして、具体的に例えば、N-エチル-5-プロモオキシインドール、N-エチル-6-プロモオキシインドール、N-エチル-7-プロモオキシインドール、N-エチル-5, 6-ジプロモオキシインドール、N-エチル-5, 7-ジプロモオキシインドール、N-エチル-5-クロロオキシインドール、N-エチル-5-ヨードオキシインドール、N-プロピル-5-プロモオキシインドール、N-isopropyl-5-プロモオキシインドール、N-(n-ヘキシル)-5-プロモオキシインドール、N-(n-オクチル)-5-プロモオキシインドール、N-(2-エチル)ヘキシル-5-プロモオキシインドール、N-(n-ヘキシル)-5-メチルオキシインドール等を例示できる。

#### 【0173】

本発明に用いられるオキシインドールは公知であるか、対応するアニリンを塩化アルミニウムの存在下、クロロアセチルクロリドと反応する方法で製造することが出来る。

#### 【0174】

オキシハロゲン化リンとしては、例えばオキシ塩化リン、オキシ臭化リン等を例示でき、普通にはオキシ塩化リンが好ましく用いられる。

#### 【0175】

原料に用いられるオキシインドールとオキシハロゲン化リンのモル比は、攪拌が可能であれば如何なるモル比でも良いが、好ましくは、原料のオキシインドール 1 モルに対し、0.5~30 L、好ましくは 1~10 L の範囲を例示できる。

#### 【0176】

当該反応の反応温度は、反応が進行する温度であれば特にこだわらないが、好ましくは 80℃ から還流温度の範囲を例示できる。

#### 【0177】

当該反応の反応時間は特に制限されないが、好ましくは 1 時間から 48 時間を例示できる。

#### 【0178】

なお、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  がヒドラゾノメチル基、N-モノ置換ヒドラゾノメチル基、N, N-ジ置換ヒドラゾノメチル基である化合物は、上記のごとく得られた、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  がホルミル基である化合物に、ヒドラジン、例えばメチルヒドラジン、エチルヒドラジン等の  $\text{C}_1-\text{C}_6$  アルキルヒドラジンやフェニルヒドラジン等に代表される、N-モノ置換ヒドラジン、或いは例えば N, N-ジメチルヒドラジン、N, N-ジエチルヒドラジン等のジ ( $\text{C}_1-\text{C}_6$  アルキル) ヒドラジンやジフェニルヒドラジン等に代表される、N, N-ジ置換ヒドラジンを反応させることにより製造することができる。

#### 【0179】

また、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  がオキシムメチル基（ヒドロキシイミノメチル基）や  $\text{C}_1-\text{C}_6$  アルコキシイミノメチル基、アリールオキシイミノメチル基のごとき O-置換オキシイミノメチル基である化合物は、上記のごとくして得られた、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  がホルミル基である化合物にヒドロキシルアミン又はその塩を反応させることにより、あるいは、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  がホルミル基である化合物に、例えばメトキシアミン（メタノールアミン）又はその塩、エトキシアミン（エタノールアミン）又はその塩等の  $\text{C}_1-\text{C}_6$  アルコキシアミン（アルカノールアミン）又はその塩や、フェノキシアミン等

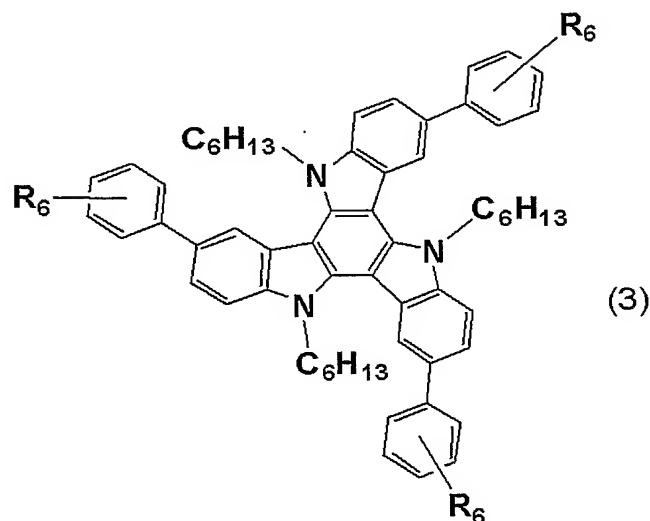
に代表されるアリールオキシアミン等のO-置換オキシアミンを反応させることにより製造することができる。

## 【0180】

本発明〔3〕は一般式(3)で表されるSym-トリインドール誘導体である。一般式(4)中の $R_6$ は、水素原子；ホルミル基；シアノ基；ジシアノビニル基；例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル基等のエステル基を表す。従って、本発明化合物として例示できる化合物として、(表2)に挙げることが出来る。

## 【0181】

## 【化35】



## 【0182】

## 【表2】

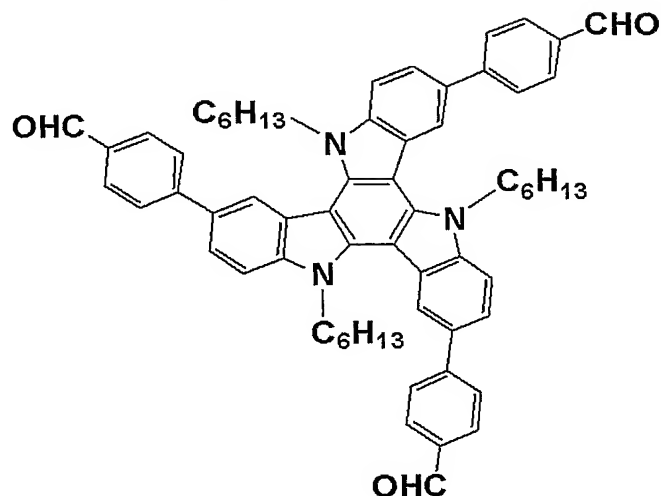
化合物番号	$R_6$ (3つとも)	融点(°C)
29	H	
30	4-CHO	245-257
31	4-COOEt	203-213
32	4-CN	297-303
33	4-dicyanovinyl	281-291
34	2-CHO	
35	3-CHO	
36	2-CN	
37	3-CN	

## 【0183】

以下に、本発明により例示できる代表的な化合物である、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-ホルミルフェニル)トリインドール(化36)の、可視から紫外領域の光吸収スペクトル(図1)、蛍光スペクトル(図2：ジクロロメタン溶液で測定、図3：固体状態で測定)を例示する。

## 【0184】

## 【化36】



## 【0185】

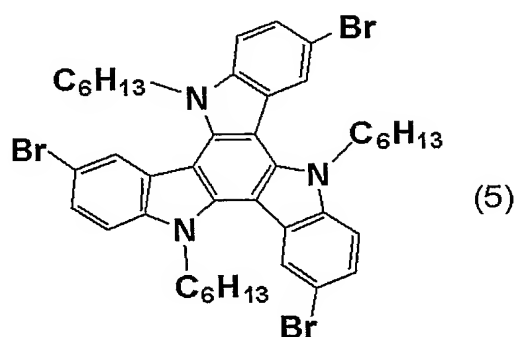
本発明で得られる化合物は、400 nmから700 nm付近に蛍光スペクトルを有することより、有機EL材料や太陽電池等に使用できることが期待できる。

## 【0186】

本発明〔4〕は、式(4)で表されるN-(n-ヘキシル)-5-プロモオキシインドールをオキシ塩化リンと反応させ、式(5)

## 【0187】

## 【化37】



## 【0188】

で表される、N-(n-ヘキシル)-5-プロモトリインドールを得て(第一工程)、更に一般式(6)で表されるホウ酸化合物を反応させる(第二工程)ことを特徴とする一般式(7)で表されるSym-トリインドール誘導体の製造法である。

## 【0189】

まず本発明の第一工程について説明する。本工程は、式(4)で表されるN-(n-ヘキシル)-5-プロモオキシインドールとオキシ塩化リンを反応させ、N-(n-ヘキシル)-5-プロモトリインドールを製造する工程である。

## 【0190】

本工程の、原料に用いられるオキシインドールとオキシ塩化リンのモル比は、攪拌が可能であれば如何なるモル比でも良いが、好ましくは、原料のオキシインドール1モルに対し、0.5~30L、好ましくは1~10Lの範囲を例示できる。

## 【0191】

当該反応の反応温度は、反応が進行する温度であれば特にこだわらないが、好ましくは80℃から還流温度の範囲を例示できる。

## 【0192】

当該反応の反応時間は特に制限されないが、好ましくは1時間から48時間を例示でき

る。

#### 【0193】

次に第二工程について説明する。本工程は、前工程で得られた、N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドールと一般式(6)で表されるホウ酸化合物と反応させ、一般式(7)で表されるSym-トリインドール誘導体を製造する工程である。

#### 【0194】

本工程の原料である一般式(6)で表されるホウ酸化合物を説明する。一般式(6)中のR<sub>6</sub>は水素原子；ホルミル基；シアノ基；例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、iso-プロポキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基を表し、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>はそれぞれは各々独立に水素原子、C1-C6アルキル基又は置換基を有しても良いフェニルを示し、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>は結合して環を形成しても良い。(従って、R<sub>a</sub>-B-R<sub>b</sub>は、ホウ酸基；例えば、メトキシホウ酸、エトキシホウ酸、iso-プロポキシホウ酸等の直鎖又は分岐C1~C12アルキルホウ酸エステル；4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イルや5, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボロキサン-2-イル等の環状ホウ酸エステルを示す。)

#### 【0195】

従って、当該反応に使用できる一般式(6)で表されるホウ酸化合物は、具体的に例えば、フェニルホウ酸、フェニルホウ酸メチル、フェニルホウ酸エチル、フェニルホウ酸イソプロピル、2-ホルミルフェニルホウ酸、3-ホルミルフェニルホウ酸、4-ホルミルフェニルホウ酸、メチル 4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾエート、エチル 4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾエート、4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾニトリル、4-(5, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボロキサン-2-イル)ベンズアルデヒド等を例示できる。

#### 【0196】

当該反応に用いる一般式(6)で表されるホウ酸化合物とN-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体のモル比は、如何なるモル比でも反応するが好ましくはN-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール誘導体1モルに対し3~15モルの範囲を例示できる。

#### 【0197】

当該反応は、溶媒を用いて行われる。使用しうる溶媒としては、本反応を阻害しなければ使用に制限されないが、好ましくは、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒類；例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン等の環状エーテル類；例えば、モノグリム、ジグリム等の鎖状エーテル類；例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、PEG-400等のアルコール類；水等が用いられる。

#### 【0198】

当該反応に用いられる溶媒は、単独又は、任意の割合の混合溶媒として用いることができる。

#### 【0199】

当該反応に用いる溶媒量は、攪拌が可能であれば如何なる範囲でも構わないが、好ましくは原料のSym-N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール1モルに対し、0.1L~10Lの範囲を例示できる。

#### 【0200】

当該反応の反応温度は、反応が進行する範囲であれば特に制限されないが、好ましくは40℃~用いる溶媒の還流温度を例示できる。

また、当該反応の反応時間は、特に制限されないが、0.5時間~48時間を例示できる。

## 【0201】

本発明〔5〕は前記、本発明〔4〕の第二工程である。

## 【0202】

本発明〔6〕は前記、本発明〔4〕の第一工程である。

## 【0203】

本発明〔7〕は、一般式（8）で表される Sym-トリインドール誘導体と一般式（9）で表されるメチレン化合物とを反応させることによる、一般式（10）で表される Sym-トリインドール誘導体の製造工程である。

## 【0204】

当該反応に用いられる一般式（9）で表されるメチレン化合物中の R<sub>8</sub> は水素原子またはシアノ基を表し、R<sub>9</sub> はシアノ基；例えばカルボン酸、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸リチウム、カルボン酸ピリジニウム等のカルボン酸基；例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基；フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピリミジン基、4-ピリミジン基、トリアジン基等のアリール基；例えば、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-ホルミルフェニル基、4-シアノフェニル基、6-メチル-2-ピリジン基等の置換アリール基を表す。

## 【0205】

従って、当該反応に使用できる一般式（9）で表されるメチレン化合物としては、例えば、アセトニトリル、マロニトリル、酢酸メチル、酢酸エチル、シアノ酢酸、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチル、シアノ酢酸フェニル、シアノ酢酸（4-ニトロフェニル）、2-シアノメチルピリジン、3-シアノメチルピリジン、4-シアノメチルピリジン、2-シアノメチルピリミジン、ベンジルシアニド、4-ニトロベンジルシアニド等が例示できる。

## 【0206】

当該反応に用いられる一般式（9）で表されるメチレン化合物のモル比は反応が阻害されなければ、如何なるモル比でも反応は進行するが、一般式（8）で表される Sym-トリインドール誘導体 1 モルに対し、0.1～30 モル、好ましくは 1～10 モルが良い。

## 【0207】

当該反応は通常、溶媒を用いて反応を行う。当該反応に用いられる溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリノン、テトラメチルウレア等の非プロトン性極性溶媒類；例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル類；例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；例えばアセトニトリル等のニトリル類が例示できる。当該反応に用いる溶媒は、単独又は任意の割合の混合溶媒として用いることができる。

## 【0208】

当該反応に用いる溶媒量は、攪拌が可能であれば如何なる範囲でも構わないが、好ましくは原料の一般式（8）で表される Sym-トリインドール誘導体 1 モルに対し、0.1 L～30 L、好ましくは 0.5 L～10 L を例示できる。

## 【0209】

当該反応の反応温度は、反応が進行すれば如何なる温度でも良いが、好ましくは -20℃～使用する溶媒の還流温度の範囲を例示できる。

## 【0210】

当該反応の反応時間は、特に制限されないが、好ましくは、1 時間～48 時間の範囲を例示できる。

## 【0211】

本発明〔8〕は、一般式（11）で表される Sym-ビニルトリインドール誘導体であ

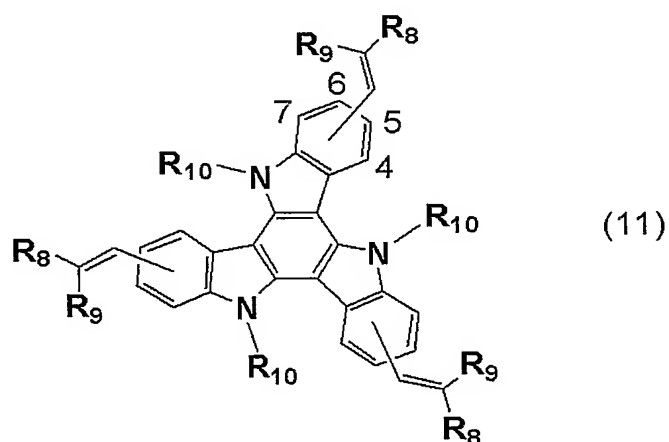
る。一般式(11)中の $R_8$ は水素原子またはシアノ基を表し、 $R_9$ はシアノ基；例えばカルボン酸、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸リチウム、カルボン酸ピリジニウム等のカルボン酸基；例えば、メチルエステル、エチルエステル、フェニルエステル等のエステル基；フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピリミジン基、4-ピリミジン基、トリアジン基等のアリール基；例えば、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-ホルミルフェニル基、4-シアノフェニル基、6-メチル-2-ピリジン基等の置換アリール基を表す。

【0212】

従って、本発明化合物としてで例示できる化合物として(表3)に例示できる。

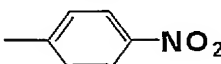
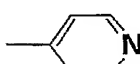
【0213】

【化38】



【0214】

【表3】

化合物番号	置換位置 (3つとも)	$R_8$	$R_9$	$R_{10}$	融点(°C)
38	5	CN	CN	n-Hex	254-258
39	5	CN	COOEt	n-Hex	145-153
40	5	CN		n-Hex	300 以上
41	5	CN		n-Hex	255-260
42	5	CN	CN	(2-Et)Hex	290(分解)
43	4	CN	CN	n-Hex	
44	6	CN	CN	n-Hex	
45	7	CN	CN	n-Hex	

【0215】

本発明〔9〕は一般式(12)で表されるオキシインドール化合物をオキシハロゲン化リンと反応させ、一般式(13)で表されるSym-プロモトリインドール誘導体とし(第一工程)、ブチルリチウムの存在下、ホルミル化剤と反応させ、一般式(14)で表されるSym-ホルミルトリインドール誘導体とし(第二工程)、更に一般式(9)で表されるメチレン化合物と反応させること(第三工程)を特徴とする一般式(11)で表されるSym-トリインドール誘導体の製造法である。

【0216】

まず、本発明の第一工程である、オキシインドールとオキシハロゲン化リンの反応について説明する。

【0217】

まず、原料として用いられる、一般式(12)で表されるオキシインドール化合物について説明する。

【0218】

一般式(12)中の $R_{10}$ は例えば、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-プロピル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖又は分岐C2~C12アルキル基；クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリフルオロエチル基等の直鎖又は分岐C2~C12ハロアルキル基等を表す。

【0219】

従って本発明に使用できる、一般式(12)で表されるオキシインドール化合物として、例えば、*N*-エチル-4-ブロモオキシインドール、*N*-エチル-5-ブロモオキシインドール、*N*-エチル-6-ブロモオキシインドール、*N*-エチル-7-ブロモオキシインドール、*N*-(*n*-プロピル)-5-ブロモオキシインドール、*N*-(*n*-ブチル)-5-ブロモオキシインドール、*N*-(*n*-ペンチル)-5-ブロモオキシインドール、*N*-(*n*-ヘキシル)-5-ブロモオキシインドール、*N*-(*iso*-プロピル)-5-ブロモオキシインドール、*N*-(2-エチルヘキシル)-5-ブロモオキシインドール等を例示できる。

【0220】

本発明に用いられるオキシインドールは公知であるか、対応するアニリンを塩化アルミニウムの存在下、クロロアセチルクロリドと反応する方法で製造することが出来る。

原料に用いられるオキシインドールとオキシハロゲン化リンのモル比は、攪拌が可能であれば如何なるモル比でも良いが、好ましくは、原料のオキシインドール1モルに対し、0.5L~30L、好ましくは1L~10Lの範囲を例示できる。

【0221】

オキシハロゲン化リンとしては、例えばオキシ塩化リン、オキシ臭化リン等を例示でき、普通にはオキシ塩化リンが好ましく用いられる。

【0222】

当該反応の反応温度は、反応が進行する温度であれば特にこだわらないが、好ましくは80℃から還流温度の範囲を例示できる。

【0223】

当該反応の反応時間は特に制限されないが、好ましくは1時間から48時間を例示できる。

【0224】

次に第二工程のホルミル化について説明する。

【0225】

本発明の第二工程は一般式(13)で表されるSym-ブロモインドールをブチルリチウムの存在下、ホルミル化剤と反応させ、一般式(14)で表される、Sym-ホルミルトリインドールを製造する工程である。

【0226】

本発明に用いられるホルミル化剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ホルムアミド、*N*-ホルミルピペリジン、*N*-ホルミルピロリジン等が挙げられるが、好ましくはジメチルホルムアミド、*N*-ホルミルピペリジンが良い。ホルミル化剤と原料の一般式(13)で表されるSym-ブロモトリインドール誘導体のモル比は、反応が阻害されなければ如何なる範囲でも進行するが、一般式(13)で表されるSym-ブロモトリインドール誘導体1モルに対し3~30モル、好ましくは3~9モルを例示できる。

【0227】

本工程は同時にブチルリチウムを使用する。本工程で使用するブチルリチウムのモル比

は、反応を阻害しなければ如何なるモル比でも反応するが、一般式(13)で表される Sym-プロモトリインドール誘導体 1 モルに対し 3~15 モル、好ましくは、3~6 モルを例示できる。

#### 【0228】

本工程は一般に溶媒を用いて行う。本工程に用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル類、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド (HMPA) 等が例示できるが、好ましくはテトラヒドロフラン (THF) が良い。当該反応に用いる溶媒は、単独又は任意の割合の混合溶媒として用いることができる。

#### 【0229】

当該反応に用いる溶媒量は、攪拌が可能であれば如何なる範囲でも構わないが、好ましくは原料の Sym-プロモトリインドール誘導体 1 モルに対し、0.1 L~10 L の範囲を例示できる。

#### 【0230】

当該反応の反応温度は、反応が進行する範囲であれば特に制限されないが、好ましくは -100℃~用いる溶媒の還流温度、好ましくは -78℃~30℃を例示できる。

また、当該反応の反応時間は、特に制限されないが、0.5 時間~48 時間を例示できる。

#### 【0231】

第三工程は第二工程で得られた一般式(14)で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体と一般式(9)で表されるメチレン化合物と反応させ一般式(11)で表される Sym-トリインドール誘導体の製造工程である。

#### 【0232】

当該反応に用いられる一般式(9)で表されるメチレン化合物中の R<sub>8</sub> は水素原子またはシアノ基を表し、R<sub>9</sub> はシアノ基；例えばカルボン酸、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸リチウム、カルボン酸ピリジニウム等のカルボン酸基；例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピリミジン基、4-ピリミジン基、トリアジン基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、キノリニル基、インドリル基、イソインドリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基等の、異項原子として窒素、酸素、硫黄を有する単環或いは縮合環の芳香族複素環基等のアリール基；例えば、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-ホルミルフェニル基、4-シアノフェニル基、6-メチル-2-ピリジン基等の置換アリール基を表す。

#### 【0233】

従って、当該反応に使用できる一般式(9)で表されるメチレン化合物としては、例えば、アセトニトリル、マロニトリル、酢酸メチル、酢酸エチル、シアノ酢酸、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチル、シアノ酢酸フェニル、シアノ酢酸(4-ニトロフェニル)、2-シアノメチルピリジン、3-シアノメチルピリジン、4-シアノメチルピリジン、2-シアノメチルピリミジン、ベンジルシアニド、4-ニトロベンジルシアニド等が例示できる。当該反応に用いられる一般式(9)で表されるメチレン化合物のモル比は反応が阻害されなければ、如何なるモル比でも反応は進行するが、一般式(14)で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体 1 モルに対し、0.1~30 モル、好ましくは 1~10 モルが良い。

#### 【0234】

当該反応は通常、溶媒を用いて反応を行う。当該反応に用いられる溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチル



ピロリドン、N、N-ジメチルイミダゾリノン、テトラメチルウレア等の非プロトン性極性溶媒類；例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル類；例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；例えばアセトニトリル等のニトリル類が例示できる。当該反応に用いる溶媒は、単独又は任意の割合の混合溶媒として用いることができる。

#### 【0235】

当該反応に用いる溶媒量は、攪拌が可能であれば如何なる範囲でも構わないが、好ましくは原料の一般式（14）で表される Sym-ホルミルトリインドール誘導体 1 モルに対し、0.1 L～3.0 L、好ましくは 0.5 L～1.0 L を例示できる。

#### 【0236】

当該反応の反応温度は、反応が進行すれば如何なる温度でも良いが、好ましくは -20℃～使用する溶媒の還流温度の範囲を例示できる。

#### 【0237】

当該反応の反応時間は、特に制限されないが、好ましくは、1 時間～48 時間の範囲を例示できる。

#### 【0238】

本発明〔10〕について説明する。本発明は前記、本発明〔9〕の第三工程である。

#### 【0239】

本発明〔11〕について説明する。本発明は前記、本発明〔9〕の第二工程である。

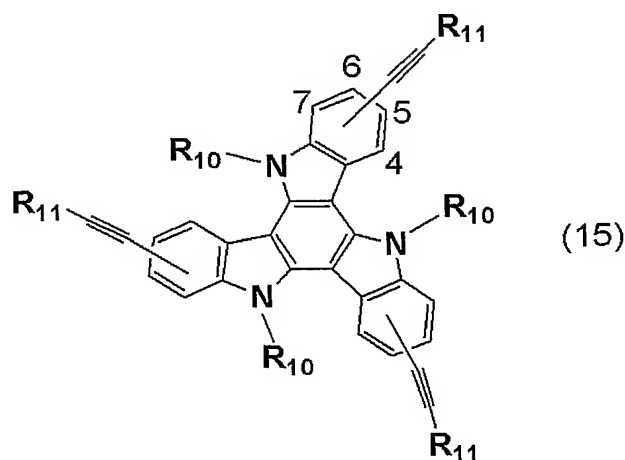
#### 【0240】

本発明〔12〕について説明する。本発明は、一般式（15）で表される、Sym-トリインドール誘導体誘導体である。式中、R<sub>10</sub> は前記と同じ意味を表し、R<sub>11</sub> は例えば、フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピリミジン基等のアリール基；例えば、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-（メトキシカルボニル）フェニル基等の置換アリール基を例示できる。

従って本発明化合物として例示できる化合物として（表4）に例示できる。

#### 【0241】

#### 【化39】



#### 【0242】

【表 4】

化合物番号	置換位置 (3つとも)	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	融点(°C)
46	5	n-Hex	Ph	180-189
47	4	n-Hex	Ph	
48	6	n-Hex	Ph	
49	7	n-Hex	Ph	
50	5	(2-Et)Hex	Ph	
51	5	n-Hex	4-Py	
52	5	(2-Et)Hex	4-Py	

## 【0243】

本発明【13】について説明する。

## 【0244】

本発明は一般式(13)で表される Sym-プロモトリインドール誘導体を一般式(16)で表されるアセチレン誘導体と反応させ一般式(15)で表される Sym-トリインドール誘導体誘導体の製造方法である。

## 【0245】

当該反応に用いられる一般式(16)中の R<sub>11</sub> は例えば、フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピリミジン基等のアリール基；例えば、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-(メトキシカルボニル)フェニル基等の置換アリール基を例示でき、R<sub>12</sub> は水素原子又はトリメチルシリル基を表す。

## 【0246】

従って当該反応に用いられる一般式(16)で表されるアセチレン誘導体としては、フェニルアセチレン、1-フェニル-2-トリメチルシリルアセチレン、(ピリジン-2-イル)アセチレン、(ピリジン-3-イル)アセチレン、(ピリジン-4-イル)アセチレン、(4-シアノフェニル)アセチレン、1-(ピリジン-4-イル)-2-トリメチルシリルアセチレン等が例示できる。

## 【0247】

当該反応における一般式(13)で表される Sym-プロモトリインドール誘導体と一般式(16)で表されるアセチレン誘導体のモル比は如何なるモル比でも反応は進行するが、好ましくは、一般式(13)で表される Sym-プロモトリインドール誘導体1モルに対し、一般式(16)で表されるアセチレン誘導体を3~10モルが良い。

## 【0248】

当該反応は一般に溶媒を用いて行う。当該反応に使用できる溶媒として例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；例えばジクロロメタン、クロロホルム等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類；例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒類；例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等の鎖上又は環状エーテル類；例えばメタノール、エタノール等のアルコール類；例えばPEG-400等のポリエチレングリコール類；例えばアセトニトリル等のニトリル類；例えば、ピロリジン、トリエチルアミン、ピリジン等の含窒素塩基類；水等が上げられる。当該反応に用いる溶媒は、単独又は任意の割合の混合溶媒として用いることができる。

## 【0249】

当該反応に用いる溶媒量は、攪拌が可能であれば如何なる範囲でも構わないが、好ましくは原料の一般式(13)で表される Sym-プロモトリインドール誘導体1モルに対し0.1~20Lが良い。

## 【0250】

当該反応の反応温度は、反応が進行すれば如何なる温度でも良いが、好ましくは20℃~使用する溶媒の還流温度の範囲を例示できる。

## 【0251】

当該反応の反応時間は、特に制限されないが、好ましくは、1時間～48時間の範囲を例示できる。

## 【0252】

本発明〔14〕について説明する。本発明は前記、本発明〔9〕の第一工程である。

## 【実施例】

## 【0253】

次に、実施例を挙げて本発明化合物の製造方法を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0254】

実施例1: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた500mlの三口フラスコに、N-(n-ヘキシル)-5-ブロモオキシインドール40gとオキシ塩化リン240mlを入れ8時間加熱還流した。反応終了後、減圧下でオキシ塩化リンを回収した。その残渣に、冷却下、水と水酸化ナトリウム水溶液を加えた。生成した結晶をろ過し、トルエン300mlに溶解、熱ろ過し不溶物を除去した。トルエン層は水洗後、濃縮し、生成した残渣を再結晶(トルエン:酢酸エチル=1:9)を行いSym-N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール10.9gを得た。収率29%

## 【0255】

融点: 205～207℃

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+]$  = 835

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.84 (t,  $J=6.6$  Hz, 9H)、1.20-1.41 (m, 18H)、1.88-2.20 (br, 6H)、4.59 (t,  $J=8.1$  Hz, 6H)、7.41 (t,  $J=8.7$  Hz, 3H)、7.52 (dd,  $J=1.5, 8.7$  Hz, 3H)、8.21 (d,  $J=1.5$  Hz, 3H)

## 【0256】

実施例2: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-フェニルトリインドールの製造

アルゴン雰囲気下、マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた50mlの三口フラスコにSym-N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール165mg、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム(0)35mg、トルエン20mlを入れた。そこに、フェニルボロン酸109mgのエタノール5ml溶液と飽和重曹水10mlを加え、5時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、ろ過を行った。得られたろ液に、酢酸エチル50ml、飽和食塩水30mlを加え分液した。酢酸エチル層は濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー分離(クロロホルム)を行い、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-フェニルトリインドール39mgを得た。収率23.8%

## 【0257】

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+]$  = 826

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.74 (t,  $J=7.1$  Hz, 9H)、1.10-1.25 (m, 18H)、2.00-2.10 (br, 6H)、4.96 (t,  $J=7.9$  Hz, 6H)、7.30-7.41 (m, 3H)、7.48-7.55 (m, 6H)、7.64-7.78 (m, 12H)、8.49 (s, 3H)

## 【0258】

実施例3: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-ホルミルフェニル)トリインドールの製造

実施例2のフェニルボロン酸の代わりに、4-ホルミルフェニルボロン酸150mgを用いたところ、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-ホルミルフェニル)トリインドール35mgを得た。収率19.3%

## 【0259】

融点; 245～257℃

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 910$

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.73 (t,  $J=7.1$  Hz, 9H)、1.00-1.30 (m, 18H)、2.00-2.20 (br, 6H)、4.98 (t,  $J=8.1$  Hz, 6H)、7.74 (s, 6H)、7.91 (d,  $J=8.2$  Hz, 6H)、8.03 (d,  $J=8.6$  Hz)、8.54 (s, 3H)、10.10 (s, 3H)

【0260】

実施例4: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-エトキシカルボニルフェニル)トリインドールの製造

実施例2のフェニルボロン酸の代わりに、エチル 4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾエート 247mgを用いたところ、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-エトキシカルボニルフェニル)トリインドール 78mgを得た。収率 37.7%

【0261】

融点: 203~213°C

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 1042$

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.74 (t,  $J=7.1$  Hz, 6H)、1.02-1.28 (m, 18H)、1.45 (t,  $J=6.9$ , 7.2 Hz, 9H)、2.00-2.18 (br, 6H)、4.44 (q,  $J=6.9$ , 7.2 Hz, 6H)、4.92 (t,  $J=7.9$  Hz, 6H)、7.68-7.74 (m, 6H)、7.80 (d,  $J=8.2$  Hz, 6H)、8.19 (d,  $J=8.2$  Hz, 6H)、8.50 (s, 3H)

【0262】

実施例5: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-シアノフェニル)トリインドールの製造

実施例2のフェニルボロン酸の代わりに、4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズニトリル 206mgを用いたところ、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-シアノフェニル)トリインドール 21.5mgを得た。収率 11.9%

【0263】

融点; 297~303°C

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 901$

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.74 (t,  $J=7.1$  Hz, 9H)、1.05-1.25 (m, 18H)、1.98-2.11 (br, 6H)、4.94 (t,  $J=7.5$  Hz, 6H)、7.69 (d,  $J=8.1$  Hz, 3H)、7.73 (d,  $J=8.4$  Hz, 3H)、7.79 (d,  $J=8.7$  Hz, 6H)、7.83 (d,  $J=8.6$  Hz, 6H)、8.46 (s, 3H)

【0264】

実施例6: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-(2, 2-ジシアノビニル)フェニル)トリインドールの製造

アルゴン雰囲気下、マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 50ml の三口フラスコに Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-ホルミルフェニル)トリインドール 50mg、マロニトリル 16mg、THF 5.5mlを入れた。そこに、酢酸 0.165mg、ピロリジン 2.3mgを加え室温で4時間攪拌した。反応終了後、濃縮し残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー分離(クロロホルム)を行い Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(4-(2, 2-ジシアノビニル)フェニル)トリインドール 25mgを得た。収率 43.2%

【0265】

融点: 281~291°C

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 1054$

## 【0266】

実施例 7: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-メチルトリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 100 ml の三口フラスコに、N-(n-ヘキシル)-5-メチルオキシインドール 7.60 g、オキシ塩化リン 60 ml を入れ 100℃ で 11 時間反応した。反応終了後、オキシ塩化リンを回収し、水を加え水酸化ナトリウムで中和した。析出した結晶は、濾別後、トルエン 250 ml に溶解した。トルエン層は不溶物を濾過し、水洗後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。トルエン層を濃縮後、再結晶 (トルエン-酢酸エチル = 1:9) を行い、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-メチルトリインドール 2.16 g を得た。収率 31%

## 【0267】

融点: 160℃

EI-Mass; ( $M^+$ ) = 639

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.83 (t,  $J=6.6$  Hz, 9H)、1.20-1.45 (m, 18H)、2.03 (quint,  $J=7.8$  Hz, 6H)、2.61 (s, 9H)、4.83 (t,  $J=8.1$  Hz, 6H)、7.25 (bd,  $J=8.4$  Hz, 3H)、7.50 (d,  $J=8.4$  Hz, 3H)、8.06 (bs, 3H)

## 【0268】

実施例 8: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-ホルミルトリインドールの製造

窒素気流下、マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 300 ml の三口フラスコに、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-ブロモトリインドール 1.5 g、テトラヒドロフラン (THF) 180 ml を入れ、-78℃ に冷却した。そこに、1.57 M-ノルマルブチルリチウム 6.9 ml をゆっくり滴下し、同温で 1 時間反応した。その後、N-ホルミルピペリジン 1.2 g をゆっくり加え、-78℃ で 1 時間反応した。この溶液を 0℃ まで昇温し希塩酸を加え加水分解した後、トルエンで抽出した。トルエン層は硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮、得られた残渣を再結晶 (テトラヒドロフラン (THF)) し、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-ホルミルトリインドール 1.01 g を得た。収率 82%

## 【0269】

融点: 185-187℃

FAB-Mass (NBA, Positive); [ $M^+$ ] = 681

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 1687

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、 $\delta$  (ppm); 0.80 (t,  $J=7.2$  Hz, 9H)、1.20-1.40 (m, 18H)、2.03 (br, 6H)、4.93 (t,  $J=7.8$  Hz, 6H)、7.72 (d,  $J=8.7$  Hz, 3H)、8.02 (dd,  $J=0.9, 8.4$  Hz, 3H)、8.77 (d,  $J=1.2$  Hz, 3H)、10.17 (s, 3H)

元素分析 (Calcd for  $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_3$ ) (%); 理論値: C 79.26, H 7.54, N 6.16; 実測値: C 79.20, H 7.49, N 6.19

## 【0270】

実施例 9: Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(2,2-ジシアノビニル)トリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 50 ml の三口フラスコに、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-ホルミルトリインドール 1.00 g、マロノニトリル 0.437 g、ピペリジン 62.4 mg、酢酸 4.40 mg 及びテトラヒドロフラン (THF) 10 ml を入れ、50℃ で 3 時間反応した。反応終了後、溶媒を留去し、得られた残渣を再結晶 (テトラヒドロフラン (THF)) し、Sym-N-(n-ヘキシル)-5-(2,2-ジシアノビニル)トリインドール 0.681 g を得た。収率 56%

## 【0271】

融点: 254-258℃

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 826$

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2223

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.69 (t,  $J=7.2$  Hz, 9H), 1.05-1.30 (m, 18H), 1.82 (br, 6H), 5.09 (t,  $J=7.2$  Hz, 6H), 7.79 (d,  $J=8.7$  Hz, 3H), 7.94 (s, 3H), 7.97 (dd,  $J=1.0, 8.7$  Hz, 3H), 8.95 (d,  $J=1.0$  Hz, 3H)

元素分析; Calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9$  (%); 理論値 C 78.52, H 6.22, N 15.26; 実測値 C 78.30, H 6.26, N 15.16

#### 【0272】

実施例10; Sym-N-(n-ヘキシル) - (2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル) トリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた50mlの三口フラスコに、Sym-N-(n-ヘキシル) - 5-ホルミルトリインドール100mg、シアノ酢酸エチル74.8mg、ピペリジン6.3mg及びテトラヒドロフラン (THF) 15mlを入れ、50℃で12時間反応させた。反応終了後、溶媒を留去し、残渣を再結晶 (テトラヒドロフラン (THF)) し、Sym-N-(n-ヘキシル) - (2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル) トリインドール99.5mgを得た。収率70%

#### 【0273】

融点: 145-153℃

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 967$

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 1590

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.68 (t,  $J=7.2$  Hz, 9H), 1.05-1.18 (m, 18H), 1.45 (t,  $J=7.2$  Hz, 9H), 1.78-1.91 (bs, 6H), 4.44 (q,  $J=7.2$  Hz, 6H), 5.10 (t,  $J=8.1$  Hz, 6H), 7.76 (d,  $J=8.7$  Hz, 3H), 8.13 (dd,  $J=1.0, 8.7$  Hz, 3H), 8.49 (s, 3H), 8.99 (d,  $J=1.0$  Hz, 3H)

#### 【0274】

実施例11; Sym-N-(n-ヘキシル) - [2-シアノ-2-(4-ニトロフェニル)ビニル] トリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた50mlの三口フラスコに、Sym-N-(n-ヘキシル) - 5-ホルミルトリインドール100mg、4-ニトロベンジルシアニド107mg、ピペリジン6.3mg及びテトラヒドロフラン (THF) 15mlを入れ、50℃で12時間反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取することにより、Sym-N-(n-ヘキシル) - [2-シアノ-2-(4-ニトロフェニル)ビニル] トリインドール117mgを得た。

#### 【0275】

融点: 300℃以上

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 1114$

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2212, 1340

#### 【0276】

実施例12; Sym-N-(n-ヘキシル) - [2-シアノ-2-(4-ピリジル)ビニル] トリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた50mlの三口フラスコに、Sym-N-(n-ヘキシル) - 5-ホルミルトリインドール100mg、4-シアノメチルピリジン120mg、ピペリジン6.3mg及びテトラヒドロフラン (THF) 15mlを入れ、50℃で4時間反応させた。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー分離を行い、Sym-N-(n-ヘキシル) - [2-シアノ-2-(4-ピリジル)ビニル] トリインドール131mgを得た。収率91%

## 【0277】

融点: 255-260℃

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+]$  = 983IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2210 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.64 (t,  $J=7.2$  Hz, 9H), 0.90-1.14 (m, 18H), 1.82 (br, 6H), 4.81 (t,  $J=7.2$  Hz, 6H), 7.52 (d,  $J=8.7$  Hz, 3H), 7.59-7.61 (m, 6H), 7.82 (s, 3H), 7.96 (dd,  $J=1.0, 8.7$  Hz, 3H), 8.63 (bs, 3H), 8.71-8.73 (m, 6H)

## 【0278】

実施例13; Sym-N-(2-エチルヘキシル)-5-ブロモトリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた100mlの三口フラスコに、N-(2-エチルヘキシル)-5-ブロモオキシインドール5.0g及びオキシ塩化リン30mlを入れ、100℃で11時間反応した。反応終了後、減圧下、オキシ塩化リンを回収し、残渣に水及び水酸化ナトリウムを加え中和した。その後、トルエンで抽出し、トルエン層は濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィー分離を行い、Sym-N-(2-エチルヘキシル)-5-ブロモトリインドールを1.11g得た。収率24%

## 【0279】

EI-MS ( $M^+$ ): 918

融点: 161℃

 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.26-0.33 (m, 9H), 0.56-0.65 (m, 9H), 0.74-1.04 (m, 24H), 1.61-1.72 (br, 3H), 4.07 (d,  $J=7.2$  Hz, 6H), 7.42 (d,  $J=8.7$  Hz, 3H), 7.58 (dd,  $J=1.5, 8.7$  Hz, 3H), 7.75 (bs, 3H)

## 【0280】

実施例14; Sym-N-(2-エチルヘキシル)-5-ホルミルトリインドールの製造

窒素気流下、マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた100mlの三口フラスコにSym-N-(2-エチルヘキシル)-5-ブロモトリインドール1.1g及びテトラヒドロフラン (THF) 50mlを入れ、-78℃に冷却した。そこに、1.57M-ノルマルブチルリチウム4.2mlをゆっくり滴下した。同温で1時間熟成後、N-ホルミルピペリジン0.74gをゆっくり滴下し、更に-78℃で1時間反応した。その後、0℃まで昇温し希塩酸を加え加水分解後、トルエンで抽出した。トルエン層は濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィー分離を行いSym-N-(2-エチルヘキシル)-5-ホルミルトリインドール0.80gを得た。収率87%

## 【0281】

融点: 243℃

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[M^+]$  = 765IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 1684 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.33-0.39 (m, 9H), 0.52-0.60 (m, 9H), 0.61-0.96 (m, 24H), 1.74-1.88 (br, 3H), 4.67 (d,  $J=6.3$  Hz, 6H), 7.62 (d,  $J=8.4$  Hz, 3H), 8.06 (dd,  $J=1.2, 8.4$  Hz, 3H), 8.51 (bs, 3H), 10.26 (s, 3H)

## 【0282】

実施例15; Sym-N-(2-エチルヘキシル)-5-(2,2-ジシアノビニル)トリインドールの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた500mlの三口フラスコに、Sym-N-(2-エチルヘキシル)-5-ホルミルトリインドール0.80g、マロノニトリル0.31g、ピペリジン62.4mg及びテトラヒドロフラン (THF) 150ml

1を入れ、50℃で3時間反応した。反応終了後、濃縮し残渣を再結晶（テトラヒドロフラン（THF））し、Sym-N-（2-エチルヘキシル）-5-（2,2-ジシアノビニル）トリインドール0.15gを得た。収率 16%

【0283】

融点: 290℃（分解）

FAB-Mass (NBA, Positive);  $[(M+H)^+] = 910$

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2224

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.43-0.56 (m, 9H), 0.62-0.70 (m, 9H), 0.72-1.11 (m, 24H), 1.86-2.20 (br, 3H), 4.99-5.60 (m, 6H), 7.76 (d,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 3H), 7.93 (s, 3H), 9.11 (bs, 3H)

【0284】

実施例 16: Sym-N-（n-ヘキシル）-5-（フェニルエチニル）トリインドールの製造

窒素気流下、マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた100mlの三口フラスコにSym-N-（n-ヘキシル）-5-プロモトリインドール100mg、ビストリフェニルフォスフィンパラジウム2塩化物8.35mg、ヨウ化銅（I）2.27mg、トリエチルアミン4ml及びトルエン4mlを入れ、70℃で9時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、希塩酸で中和した。それをトルエンで抽出し、有機層は水及び飽和食塩水で洗浄した。トルエン層は濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー分離を行ない、Sym-N-（n-ヘキシル）-5-（フェニルエチニル）トリインドール10mgを得た。収率 9.3%

【0285】

融点: 180-189℃

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2927, 1565, 1494

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm); 0.758 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 9H), 1.15-1.50 (m, 18H), 2.00-2.17 (m, 6H), 4.79-4.87 (m, 6H), 7.34-7.42 (m, 9H), 7.56-7.66 (m, 12H) 8.418 (s, 3H)

【産業上の利用可能性】

【0286】

本発明は新規な置換Sym-トリインドール誘導体及びその製造方法を提供するものである。置換Sym-トリインドール誘導体は各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、化学センサー、表示素子、有機EL材料、太陽電池、フォトダイオード、フォトランジスタ、非線形材料、フォトリフラクティブ材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食等に幅広く適応可能である。

【図面の簡単な説明】

【0287】

【図1】 Sym-N-（n-ヘキシル）-5-（4-ホルミルフェニル）トリインドール（化36）の、可視から紫外領域の光吸収スペクトルを示す図である。

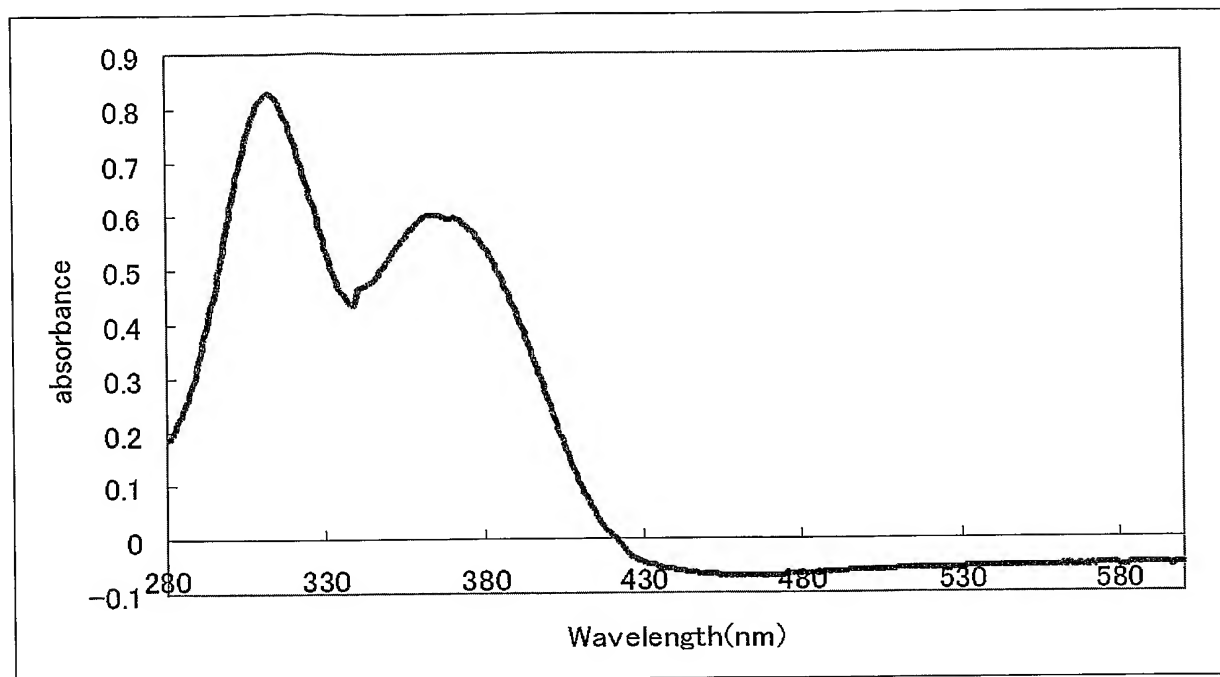
【図2】 ジクロロメタン溶液状態のSym-N-（n-ヘキシル）-5-（4-ホルミルフェニル）トリインドール（化36）の蛍光スペクトルを示す図である。

【図3】 固体状態のSym-N-（n-ヘキシル）-5-（4-ホルミルフェニル）トリインドール（化36）の蛍光スペクトルを示す図である。

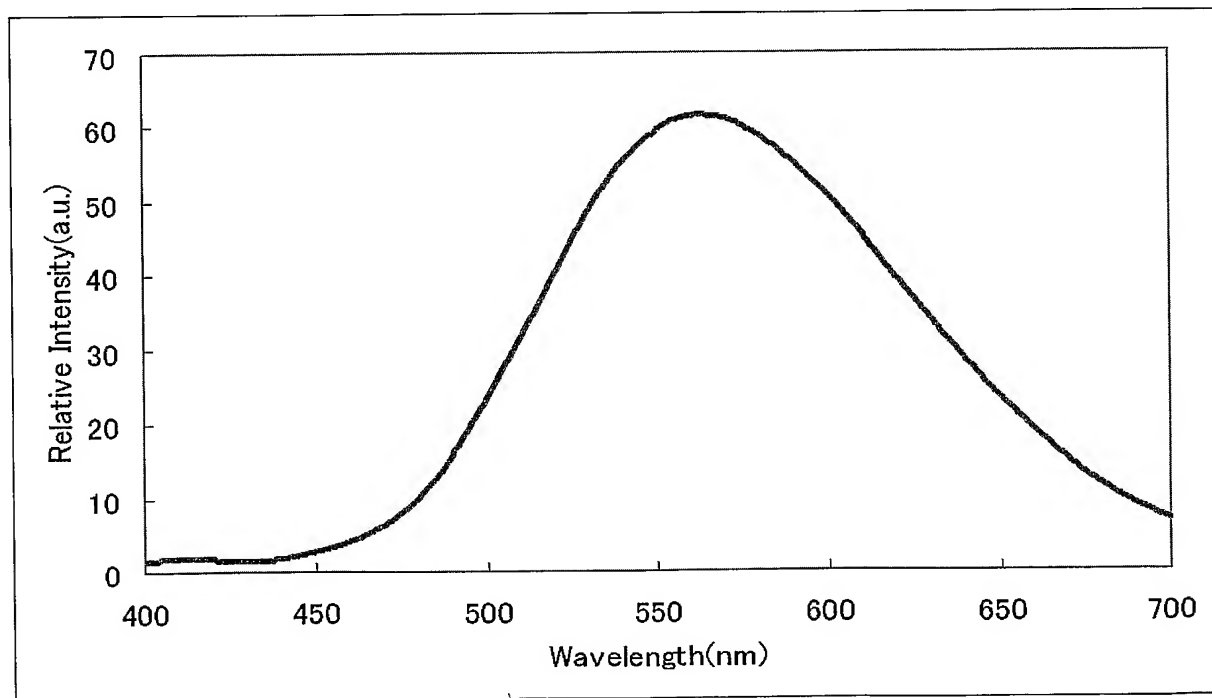


【書類名】図面

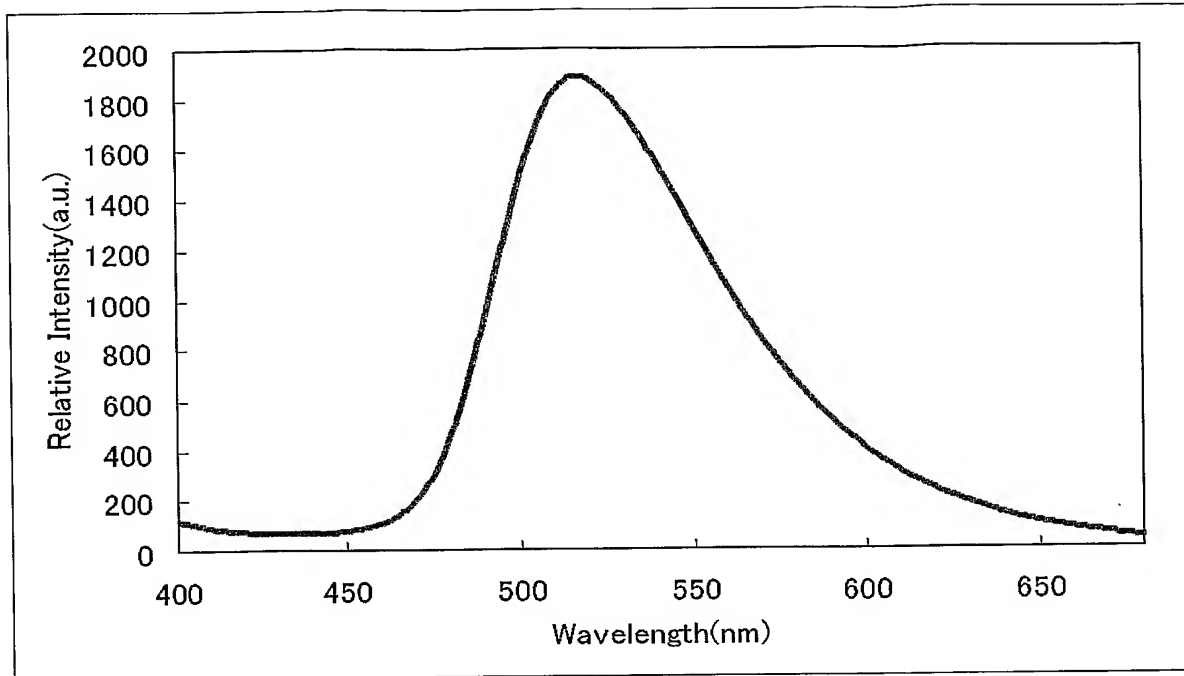
【図 1】



【図 2】



【図 3】



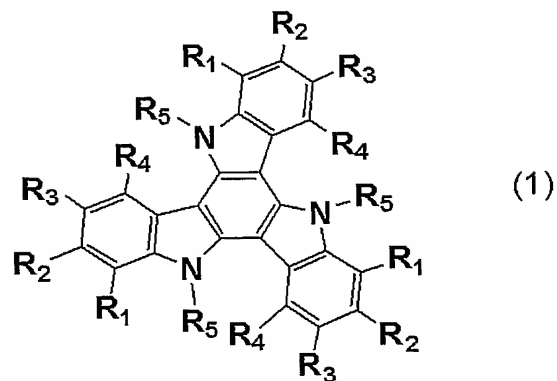
【書類名】要約書

【要約】

【課題】各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、化学センサー、表示素子、有機EL材料、太陽電池、フォトダイオード、フォトトランジスタ、非線形材料等に幅広く適応可能な新規な置換Sym-トリインドール誘導体を提供することを課題としてなされた

【解決手段】一般式(1)

【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $C1-C6$ アルキル基等を表す。ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は全て同時に水素になることは無い。) で表される置換Sym-トリインドール誘導体。

【効果】各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、化学センサー、表示素子、有機EL材料、太陽電池、フォトダイオード、フォトトランジスタ、非線形材料、フトリフラクティブ材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食等に幅広く適応可能な置換Sym-トリインドール誘導体を提供される。

【選択図】図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 3 8 8 7 4
受付番号	5 0 4 0 0 2 4 8 0 7 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 2 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】

平成16年 2月16日

特願 2 0 0 4 - 0 3 8 8 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 0 2 0 4 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号

氏 名

イハラケミカル工業株式会社